



# Nouveaux matériaux hôtes pour les dopants phosphorescents bleus : vers de nouvelles diodes électrophosphorescentes bleues hautes performances

Maxime Romain

## ► To cite this version:

Maxime Romain. Nouveaux matériaux hôtes pour les dopants phosphorescents bleus : vers de nouvelles diodes électrophosphorescentes bleues hautes performances. Chimie organique. Université de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014REN1S116 . tel-01139169

**HAL Id: tel-01139169**

**<https://theses.hal.science/tel-01139169>**

Submitted on 3 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*  
pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : Chimie*  
**Ecole doctorale Sciences de la matière**  
présentée par

**Maxime Romain**

Préparée à l'unité de recherche UMR 6226 ISCR  
Equipe Matière condensée et Systèmes Electroactifs  
U.F.R Sciences et Propriétés de la Matière

---

**Nouveaux matériaux  
hôtes pour les  
dopants  
phosphorescents  
bleus : vers de  
nouvelles diodes  
organiques électro-  
phosphorescentes  
bleues hautes  
performances.**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 10 décembre 2014**

devant le jury composé de :

**Jérôme CORNIL**

Directeur de Recherche FNRS à l'université de  
Mons / *rapporteur*

**Olivier SIRI**

Directeur de Recherche CNRS à l'université d'Aix-  
Marseille / *rapporteur*

**Muriel HISSLER**

Professeur à l'université de Rennes 1 / *examineur*

**Thierry TOUPANCE**

Professeur à l'université de Bordeaux / *examineur*

**Bernard GEFFROY**

Ingénieur au CEA Saclay / École Polytechnique  
Paris-Tech / *examineur*

**Bruno LAFITTE**

Ingénieur ADEME / *examineur*

**Joëlle RAULT-BERTHELOT**

Directeur de Recherche CNRS à l'université de  
Rennes 1 / *directeur de thèse*

**Cyril PORIEL**

Chargé de Recherche CNRS à l'université de  
Rennes 1 / *co-directeur de thèse*

## Liste des abréviations

$\Phi$	Rendement quantique
$\tau$	Temps de vie
A	Accepteur
AcOH	Acide acétique
Alq3	Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCP	Bathocuproïne
CIE	Commission internationale de l'éclairage
CuPc	Phtalocyanine de cuivre
CV	Voltampérométrie cyclique
D	Donneur
DAF	4,5-Diazafluorène
DBS	Dibenzosubérène
DHIF	Dihydroindénofluorène
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DNH	Dinaphtaloheptacène
DSF-IF	Dispirofluorène-Indénofluorène
DSO <sub>2</sub> F	Disulfonylfluorène
EBL	Couche bloqueuse d'électrons
ECS	Electrode au calomel saturée
EIL	Couche d'injection d'électrons
EL	Electroluminescence
EML	Couche émissive
EQE	Efficacité quantique externe
ETL	Couche de transport d'électrons
gap	Ecart HOMO-LUMO
HBL	Couche de bloqueuse de trous
HIL	Couche d'injection de trous
HOMO	Orbitale la plus haute occupée
HTL	Couche de transport de trous
IF	Indénofluorène
ITO	Oxyde d'étain et d'indium
IQE	Efficacité quantique interne
J	Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )
LE	Efficacité lumineuse (cd/A)
LUMO	Orbitale la plus basse vacante
N/A	Non disponible
NPB	N,N'-di(naphtyl)-N,N'-diphényl-[1,1'-biphényl]-4,4'-diamine
o-DCB	1,2-dichlorobenzène
o-TP	1,1':2',1"-terphényle
OLED	Diode électroluminescente organique
PA	Phényl-acridine
PE	Efficacité énergétique (lm/W)
PEDOT: PSS	Polyéthylènedioxythiophène : Polystyrène Sulfonate
PhOLED	Diode organique électrophosphorescente
PL	Photoluminescence

RMN	Résonance magnétique nucléaire
S <sup>0</sup>	Etat fondamental singulet
S <sup>1</sup>	1 <sup>er</sup> état excité singulet
SBF	Spirobifluorène
T <sup>1</sup>	1 <sup>er</sup> état excité triplet
TCTA	Tris(4-carbazo-9-ylphényl)amine
THF	Tétrahydrofurane
TPBI	2,2,2-(1,3,5-benzènetriyl)tris-[1-phényl-1H-benzimidazole]
TX	Thioxanthène
TXO <sub>2</sub>	Thioxanthène-dioxyde
UV	Ultraviolet
Von	Tension de seuil

# SOMMAIRE

## Introduction (1-7)

## Chapitre 1: Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes. Revues bibliographiques sur les matrices pour dopant bleu et sur les dérivés d'indénofluorène (8-72)

<b>I) Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLED)</b>	<b>9</b>
<b>A) Diodes Organiques Electroluminescente (OLED)</b>	<b>9</b>
<b>B) Luminescence</b>	<b>11</b>
<b>C) Electroluminescence</b>	<b>14</b>
<b>D) Diodes organiques électrophosphorescentes</b>	<b>15</b>
<b>E) Caractéristiques des OLEDs</b>	<b>17</b>
<b>II) Revue 1: Matrices hôtes et structures de PhOLED bleues</b>	<b>20</b>
<b>A. Influence de la matrice sur les performances du dispositif</b>	<b>21</b>
i) Matrices de type donneur d'électron	23
ii) Matrices de type accepteur d'électron	27
iii) Matrices de type ambipolaire	30
<b>B) Structure des dispositifs</b>	<b>40</b>
i) Influence de la structure de la diode sur ses performances	40
ii) Structure alternatives	45
<b>III) Revue 2 : Synthèse de dérivés d'indénofluorènes</b>	<b>51</b>
<b>A) Dérivés indéno[1,2-<i>b</i>]fluorène "<i>para anti</i>"</b>	<b>53</b>
<b>B) Dérivés indéno[2,1-<i>a</i>]fluorène "<i>para syn</i>"</b>	<b>57</b>
<b>C) Dérivés indéno[1,2-<i>a</i>]fluorène "<i>méta anti</i>"</b>	<b>59</b>
<b>D) Dérivés indéno[2,1-<i>b</i>]fluorène "<i>méta syn</i>"</b>	<b>61</b>
<b>E) Dérivés indéno[2,1-<i>c</i>]fluorène "<i>ortho syn</i>"</b>	<b>63</b>
<b>F) Indénofluorènes à pont <math>sp^2</math></b>	<b>65</b>
i) Pont dicyanovinylène (DCV)	65
ii) Pont CH, indénofluorènes	65
<b>G) Présentation des composés DHIF étudiés au cours de cette thèse.</b>	<b>67</b>

## Chapitre 2: Dérivés de dihydroindénofluorène (73-191)

<b>I) Dispirofluorène-indénofluorènes (DSF-IF)</b>	<b>76</b>
<b>A) Introduction et historique</b>	<b>76</b>
i) Phénylènes pontés	76
ii) Vers le domaine des PhOLED	79
<b>B) Synthèses des composés DSF-IF, IFdione et DHIF</b>	<b>81</b>
i) Synthèse des composés difluorénol-terphényle	81



ii)	Synthèse des isomères DSF-IF (A) et (A')	85
iii)	Indénofluorène-diones et dihydroindénofluorènes	95
<b>C)</b>	<b>Etude des propriétés</b>	<b>100</b>
i)	Spectroscopie d'absorption	100
ii)	Spectroscopie d'émission	104
iii)	Etude des propriétés électrochimiques	109
iv)	Structures cristallographiques	113
v)	Analyses thermiques	115
<b>D)</b>	<b>Introduction des matrices dans l'EML de dispositifs électroluminescents</b>	<b>120</b>
i)	Structure	120
ii)	Performances	125
<b>II)</b>	<b>Modification des systèmes <math>\pi</math> externes</b>	<b>132</b>
<b>A)</b>	<b>Objectifs</b>	<b>132</b>
<b>B)</b>	<b>Synthèse des dérivés TX</b>	<b>133</b>
<b>C)</b>	<b>Etude des propriétés</b>	<b>137</b>
i)	Spectroscopie d'absorption	137
ii)	Spectroscopie d'émission	140
iii)	Etude des propriétés électrochimiques	142
iv)	Structures cristallographiques	145
v)	Analyses thermiques	146
<b>D)</b>	<b>Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>148</b>
<b>III)</b>	<b>Modification du corps DHIF</b>	<b>150</b>
<b>A)</b>	<b>Objectifs</b>	<b>150</b>
<b>B)</b>	<b>Synthèse des composés bipolaires</b>	<b>152</b>
i)	Préparation des IF-dione (17) et (17')	152
ii)	Synthèse des composés bipolaires (E) et (E')	156
iii)	Synthèse du composé de référence TP-DHIF-CF <sub>3</sub>	159
<b>C)</b>	<b>Etude des propriétés</b>	<b>163</b>
i)	Spectroscopie d'absorption	164
ii)	Spectroscopie d'émission	169
iii)	Solvatochromisme	173
iv)	Etude des propriétés électrochimiques	178
v)	Structure cristallographique	181
vi)	Analyses thermiques	183
<b>D)</b>	<b>Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>185</b>
<b>IV)</b>	<b>Travaux annexes</b>	<b>189</b>
<b>V)</b>	<b>Bibliographie du chapitre</b>	<b>190</b>

## Chapitre 3: Dérivés d'architecture 2 $\pi$ -1spiro (193-236)

<b>I) Synthèse des molécules 2<math>\pi</math>-1spiro ambipolaires</b>	<b>197</b>
A) Synthèse des dérivés TXO <sub>2</sub>	198
B) Synthèse des dérivés DAF	200
C) Synthèse des dérivés DSO <sub>2</sub> F	203
<b>II) Etude des propriétés des molécules 2<math>\pi</math>-1spiro</b>	<b>206</b>
A) Spectroscopie d'absorption	206
B) Spectroscopie d'émission	210
C) Solvatochromisme	216
D) Etude des propriétés électrochimiques	220
E) Structures cristallographiques	223
F) Analyses thermiques	227
<b>III) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>229</b>
<b>IV) Bibliographie du chapitre</b>	<b>236</b>

## Chapitre 4: Matériaux fluorescents pour diodes non dopées (237-270)

<b>I) Dérivé pyrène, TP-DNH</b>	<b>240</b>
A) Synthèse	241
<b>B) Etude des propriétés du TP-DNH</b>	<b>247</b>
i) Etude des propriétés photophysiques	247
ii) Etude des propriétés électrochimiques	251
iii) Structure cristallographique	253
iv) Analyses thermiques	254
<b>C) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>256</b>
<b>II) Partie 2<math>\pi</math>-1spiro</b>	<b>260</b>
A) Synthèse	260
<b>B) Etude des propriétés</b>	<b>262</b>
i) Etude des propriétés photophysiques	262
ii) Etude des propriétés électrochimiques	265
iii) Structure cristallographique	266
iv) Analyses thermiques	267
<b>C) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>268</b>
<b>III) Bibliographie du chapitre</b>	<b>270</b>

## Conclusion (271-281)

## Annexes (283-320)

## Introduction:

En 2010, l'éclairage en France représente 9% de la consommation électrique soit 43,9 TWh annuel (syndicat de l'éclairage).<sup>1</sup> Depuis plusieurs dizaines d'années de nouvelles technologies ont permis de réduire la consommation électrique des sources d'éclairage. Le marché de l'éclairage a connu deux grandes évolutions, grâce au développement des ampoules fluorescentes puis à celui des diodes électroluminescentes (LED). Les anciennes ampoules à incandescence ( $<20$  lm/W) ont été remplacées par les lampes fluorocompactes et tubes fluorescents ( $<60$  lm/W). Depuis quelques années les LEDs, dont l'efficacité peut dépasser les 100 lm/W, ont fait leur apparition sur le marché et représentent à l'heure actuelle une des sources d'éclairage les plus efficaces. Les premiers travaux sur les LED émettrices de couleur bleue ont été récemment récompensés du prix Nobel de Physique 2014 pour I. Akasaki, H. Amano, et S. Nakamura.<sup>2-4</sup>

Bien que le rendement des LEDs puisse être encore amélioré, cette technologie présente des inconvénients dans son utilisation comme source d'éclairage. Le principal défaut des LEDs est leur mauvais indice de rendu de couleur (IRC) dû à une émission monochromatique. Cette émission est caractéristique des structures inorganiques qui composent la couche active des LEDs. A l'inverse, les composés organiques sont connus pour leur émission "large" plus adaptée à l'éclairage. Une solution a consisté à adapter la technologie LED aux composés organiques.

Suite au développement de l'électronique organique, de nouveaux dispositifs à couche active organique ont pu être utilisés pour la génération de lumière. Les diodes organiques électroluminescentes (OLED) deviennent une source alternative d'éclairage dont les performances actuelles ne suffisent toutefois pas encore à une telle application. En effet les OLEDs actuelles fonctionnent grâce à la fluorescence des molécules dont elles sont composées. De ce fait, comme nous l'expliquerons dans le chapitre 1, les performances de tels dispositifs sont plafonnées à 25% de conversion d'énergie électrique en énergie lumineuse, ce qui est insuffisant pour de l'éclairage haute performance.

Une voie possible pour l'amélioration des performances de ces dispositifs est d'utiliser des molécules phosphorescentes, on parle alors de diodes électrophosphorescentes organiques (PhOLED). De cette façon, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, il est théoriquement possible de porter le rendement de la diode à 100%.<sup>5</sup> Ces dispositifs reposent sur une architecture différente, leur couche active étant constituée d'une molécule organique appelée "hôte" et d'un complexe organométallique phosphorescent appelé "dopant".

Le domaine des PhOLEDs est en pleine expansion, il existe de nombreux matériaux adaptés aux diodes rouges et vertes<sup>6</sup> mais l'obtention d'une couleur bleue stable reste un réel challenge. L'un des problèmes les plus importants est le manque de stabilité des OLEDs émettrices de couleur bleue comparé aux OLEDs émettant les couleurs rouges et vertes. La durée de vie des OLEDs, proche de 400 mille heures pour l'émission verte et de 250 mille heures pour l'émission rouge, n'est que de 20 mille heures pour l'émission bleue.<sup>7</sup> Cet échelonnement des durées de vie est un problème pour les OLEDs bleues mais aussi pour l'accès aux OLEDs blanches (pour l'éclairage entre autre) qui se fait par association des trois couleurs primaires (RGB: red-green-blue). L'émission de couleur bleue stable est donc toujours un challenge important à relever et pour résoudre ces problèmes, des scientifiques et notamment de nombreux chimistes recherchent de nouvelles molécules stables et efficaces, émettrices de couleur bleue.

Depuis 2005, l'équipe de Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel a développé une nouvelle famille de molécules dérivées du dispirofluorène-indénofluorène ((1,2-*b*)-DSF-IF). Les DSF-IF sont des molécules d'architecture 3 $\pi$ -2spiro composées de 3 systèmes  $\pi$  (2 fluorènes et un dihydroindénofluorène) reliés par deux ponts spiro. Cette famille de molécules a été étudiée pour ses propriétés de luminescence et l'utilisation de certains de ces dérivés comme couche émissive a permis de préparer des OLEDs bleues performantes.<sup>8,9</sup>

En faisant évoluer la thématique des OLEDs vers les PhOLED, le groupe a amorcé un changement dans sa conception de nouvelles molécules et de nouveaux dispositifs électroluminescent destinée à être intégrée à des OLEDs phosphorescentes. En 2011, le groupe a synthétisé le (2,1-*b*)-DSF-IF (figure 1). possédant les propriétés requises pour être utilisé comme matériaux hôte dans des OLEDs phosphorescentes bleues.<sup>10</sup>

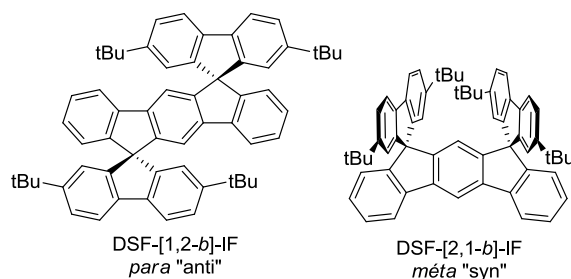


Figure 1. DSF-IF *para* (gauche) et *méta* (droite) étudiés en 2011<sup>10</sup>

C'est dans ce cadre que s'inscrivent mes travaux de thèse, qui sont les premiers de l'équipe sur le sujet des diodes phosphorescentes. Les objectifs sont donc de vérifier si

l'architecture DSF-IF peut être utilisée en PhOLED et d'améliorer cette plateforme afin d'obtenir des dispositifs performants.

Dans le chapitre introductif nous aborderons les principaux mécanismes de fonctionnement des OLED et des PhOLED. Puis, une première revue bibliographique sur les matrices hôtes et les structures des dispositifs sera présentée, afin d'analyser les récentes avancées dans le domaine. Une seconde revue sur la synthèse de dérivés d'indénofluorènes qui possèdent de nombreuses applications en électronique organique sera présentée.

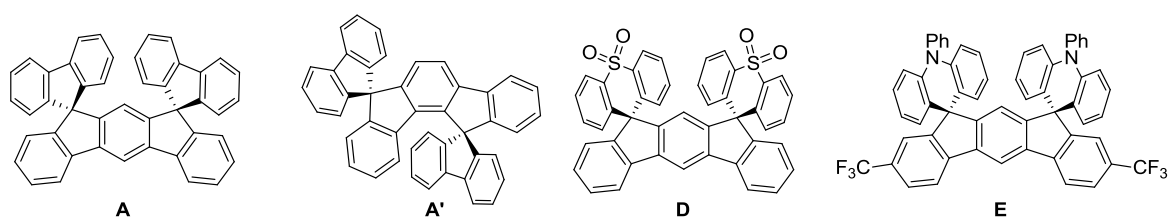


Figure 2. Dérivés de DSF-IF étudiés dans le chapitre 2

Le second chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude de dérivés DSF-IF (figure 2) et plus particulièrement aux spécificités de deux isomères de DSF-IF (**A**) et (**A'**) tant du point de vue synthétique que du point de vue des propriétés. L'influence de l'introduction de groupements attracteurs thioxanthène-dioxyde à la place des unités fluorènes des DSF-IF sera également étudiée (molécule (**D**)). Enfin, nous étudierons des matériaux bipolaires (molécule (**E**)) possédant des groupements phényl-acridines à la place des fluorène et dont le corps dihydroindénofluorène a été substitué par des groupements trifluorométhyles. Pour conclure, les diodes électrophosphorescentes préparées à partir de 7 matrices dérivées des DSF-IF seront présentées.

Le troisième chapitre traitera de la mise au point et de l'étude des propriétés de molécules d'architecture Donneur-spiro-Accepteur (D-spiro-A), dans lesquels un groupement donneur et un second groupement accepteur sont liés par un pont spiro.

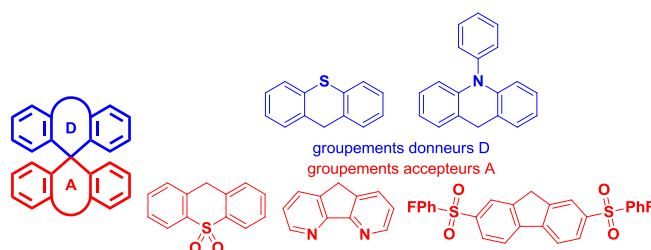


Figure 3. Molécules D-spiro-A étudiées dans le chapitre 3

Ce sont des molécules dont la structure diffère des précédents et qui est spécialement adaptée pour les PhOLEDs. Une discussion sera développée sur les performances des dispositifs obtenus et de l'utilité de cette architecture D-spiro-A.

Enfin dans le dernier chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse de molécules fluorescentes (figure 4) à partir des groupements pyrène (molécule **(H)**) et dibenzosubérène (molécule **(I)**). L'objectif de ce chapitre est différent des précédents car il consiste à préparer des matériaux pour OLEDs non dopées. Les performances de ces dispositifs seront discutées en conclusion de ce chapitre.

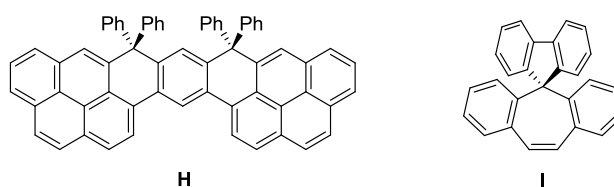


Figure 4. Molécules étudiées dans le chapitre 4

- (1) [http://www.syndicat-eclairage.com/pdf/publications/mieux\\_eclairer\\_couts\\_maitrises.pdf](http://www.syndicat-eclairage.com/pdf/publications/mieux_eclairer_couts_maitrises.pdf).
- (2) Amano, H.; Sawaki, N.; Akasaki, I.; Toyoda, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 353.
- (3) Shuji, N.; Takashi, M.; Masayuki, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1998.
- (4) Shuji, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1705.
- (5) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- (6) Tao, Y.; Yang, C.; Qin, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943.
- (7) Martens, R. *The OLED Handbook; A guide to OLED Technology, Industry & Market*, Ron Mertens, Edition 2012, 2012.
- (8) Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12631.
- (9) Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7149.
- (10) Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 11703.

Actuellement, ces travaux de thèse ont fait l'objet de trois publications parues :

- Thématique DSF-IF :

1) "Dependence of the Properties of Dihydroindenofluorene Derivatives on Positional Isomerism: Influence of the Ring Bridging" Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J.-C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 14147.

- Autres thématiques non développées dans cette thèse :

2) "Intramolecular excimer emission as a blue light source in fluorescent organic light emitting diodes: a promising molecular design" Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 7149.

3) "An electron deficient dicyanovinylene-ladder-type pentaphenylene derivative for n-type organic field effect transistors" Jacques, E.; Romain, M.; Yassin, A.; Bebiche, S.; Harnois, M.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mat. Chem. C* **2014**, 2, 3292.

Deux autres articles sont également soumis :

- "Ortho-, Meta- and Para-Dihydroindenofluorenes derivatives as host materials for Phosphorescent OLEDs" Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declarieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C.

- "Spiro-configured Phenyl Acridine Thioxanthene Dioxide as host for efficient PhOLEDs" Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, G.; Shirinskaya, A.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C.

Et j'ai également présenté deux communications orales :

- "New hydrocarbon based organic host for blue phosphorescent OLEDs", 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -electron systems (F $\pi$ -11), Arcachon, 2-7 Juin 2013

- "Nouvelles matrices organiques pour application diodes électrophosphorescentes bleues", Journée des doctorants de l'UMR 6226, Rennes, 2 Juin 2014



## Chapitre 1:

Introduction aux diodes organiques  
électrophosphorescentes.

Revue bibliographique sur les matrices pour dopant  
bleu et sur les dérivés d'indénofluorène

<b>I) Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLED)</b>	<b>9</b>
A) Diodes Organiques Electroluminescente (OLED)	9
B) Luminescence	11
C) Electroluminescence	14
D) Diodes organiques électrophosphorescentes	15
E) Caractéristiques des OLEDs	17
<b>II) Revue 1: Matrices hôtes et structures de PhOLED bleues</b>	<b>20</b>
A. Influence de la matrice sur les performances du dispositif	21
i) Matrices de type donneur d'électron	23
ii) Matrices de type accepteur d'électron	27
iii) Matrices de type ambipolaire	30
B) Structure des dispositifs	40
i) Influence de la structure de la diode sur ses performances	40
ii) Structure alternatives	45
<b>III) Revue 2 : Synthèse de dérivés d'indénofluorènes</b>	<b>51</b>
A) Dérivés indéno[1,2- <i>b</i> ]fluorène " <i>para anti</i> "	54
B) Dérivés indéno[2,1- <i>a</i> ]fluorène " <i>para syn</i> "	57
C) Dérivés indéno[1,2- <i>a</i> ]fluorène " <i>méta anti</i> "	59
D) Dérivés indéno[2,1- <i>b</i> ]fluorène " <i>méta syn</i> "	61
E) Dérivés indéno[2,1- <i>c</i> ]fluorène " <i>ortho syn</i> "	63
F) Indénofluorènes à pont $sp^2$	65
i) Pont dicyanovinylène (DCV)	65
ii) Pont $CH_2$ , indénofluorènes	65
G) Présentation des composés DHIF étudiés au cours de cette thèse.	67

## **I) Introduction aux diodes organiques électrophosphorescentes (PhOLED)**

### **A) Diodes Organiques Electroluminescente (OLED)**

Une OLED monocouche est un dispositif électronique constitué d'une couche émissive organique (EML, Emitting Layer) comprise entre une cathode métallique et une anode transparente (figure 1). Lorsque le dispositif est soumis à une tension électrique, des électrons sont injectés à la cathode, les molécules constituant l'EML sont alors réduites par injection d'un électron supplémentaire dans leur orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital); à l'anode des trous sont injectés, les molécules de l'EML sont donc oxydées par retrait d'un électron de leur orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital). Ces charges (électrons et trous) vont migrer sous influence de la tension électrique dans la couche émissive et se recombiner pour former un exciton qui va émettre un photon en se désexcitant. La lumière est visible à travers l'électrode transparente qui peut être solide (verre/oxyde d'étain-indium) mais aussi souple (téréphtalate de polyéthylène/oxyde d'étain-indium) dans les dispositifs OLEDs flexibles

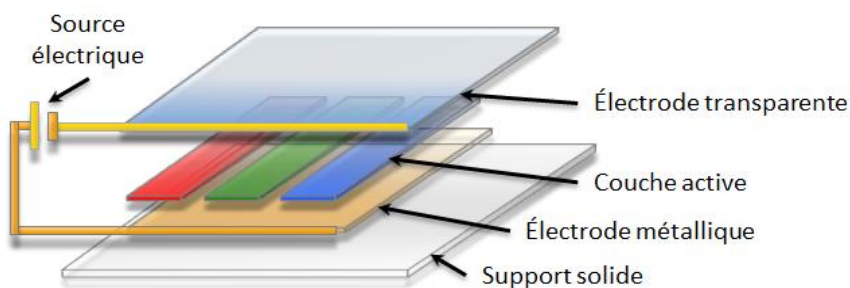


Figure 1. Schéma d'une OLED monocouche

Les performances des OLEDs monocouches sont classiquement très faibles, afin d'améliorer les performances des diodes, des modifications doivent être apportées à cette architecture. La manière la plus usuelle est d'insérer d'autres couches moléculaires entre les électrodes et la couche émissive, on parle alors d'OLED multicouche (figure 2). Tout d'abord il est possible que le transport des charges dans la couche émissive soit insuffisant, dans ce cas il est possible d'insérer des couches de transport de trous (HTL, Hole Transporting Layer) ou d'électrons (ETL, Electron Transporting Layer) contenant des molécules ayant de fortes mobilités de charge. D'autre part, les couches bloqueuses de trous (HBL, Hole Blocking

Layer) sont constitués de matériaux avec une basse HOMO et sont placés entre l'EML et l'ETL, leur rôle est de confiner les trous dans la couche émissive en empêchant l'accès à la cathode. Inversement les bloqueurs d'électrons (EBL, Electron Blocking Layer) ont une LUMO élevée empêchant les électrons de rejoindre l'anode. Enfin, les couches injectrices de charge (HIL, Hole Injecting Layer et EIL, Electron Injecting Layer) servent de niveau intermédiaire entre les électrodes et les niveaux d'énergie des autres molécules organiques de la diode.

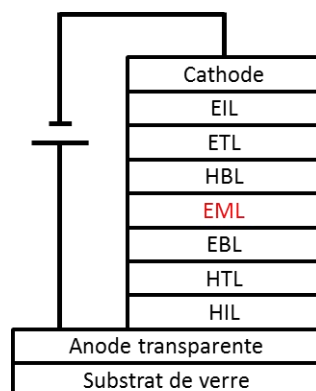


Figure 2. Schéma d'une OLED multicouche.

Dans une OLED, grâce à l'approche multicouche, il est possible d'adapter le dispositif à chaque molécule émissive. Néanmoins les molécules doivent être choisies judicieusement, en effet de l'écart entre la HOMO et la LUMO dépend directement l'énergie du photon issu de la luminescence. L'énergie de ce photon est liée à la couleur émise par le dispositif. Dans le cas de la couleur bleue, l'émission recherchée se situe à des longueurs d'onde comprises entre 435 nm et 480 nm, impliquant un écart HOMO-LUMO (gap) proche de 3,0 eV

Il faut également noter que la variété de couches intermédiaires est limitée et dans le cas d'une molécule ayant des niveaux d'énergie trop extrêmes il sera difficile de trouver des matériaux bloqueurs de charges. En effet si une molécule possède une très haute HOMO ou une très basse LUMO, il sera difficile de trouver un matériau dont les niveaux d'énergie pourront s'adapter à la fois à celle de la molécule et à celles des électrodes.

Ces dispositifs multicouches permettent une amélioration des performances, cependant, le grand nombre d'architectures différentes rapportées dans la littérature entraîne des difficultés lors de la comparaison des performances des dispositifs

## B) Luminescence

Les phénomènes de luminescence se produisent dans un certain type de molécules appelés luminophores. On parle de photoluminescence lorsque ce sont des photons qui excitent la molécule et d'électroluminescence lorsque l'excitation provient d'un champ électrique. Quand une molécule absorbe de l'énergie (flèche 1, figure 3), elle passe de son état fondamental ( $S_0$ ) singulet, à un état excité singulet ( $S_1$ ). La molécule va ensuite perdre de l'énergie en se réarrangeant dans sa géométrie la plus stable (flèche 2, figure 3). Ensuite, elle peut retourner à son état fondamental par conversion interne (IC: Internal conversion) (flèche 3, figure 3), l'énergie sera donc convertie en énergie vibrationnelle, ce qui équivaut à une perte d'énergie sous forme de chaleur. Le retour à l'état fondamental peut également se faire par émission d'un photon, on parle alors de fluorescence (flèche 4, figure 3). Enfin, l'état excité singulet ( $S_1$ ) peut être également converti en état excité triplet ( $T_1$ ) par croisement intersystèmes (ISC: Intersystem crossing) (flèche 5, figure 3). Là encore à partir de cet état excité triplet ( $T_1$ ), le retour à l'état fondamental peut se faire de manière non radiative ou par émission d'un photon, ce qui est alors appelé phosphorescence (flèche 6, figure 3).

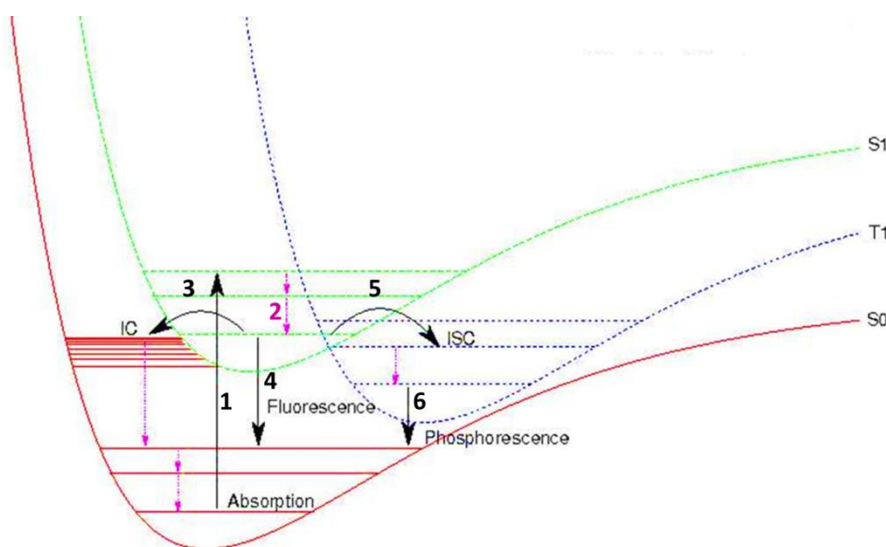


Figure 3. Diagramme de Jablonski-Perrin-Morse

Lorsqu'une molécule passe dans son premier état excité ( $S_1$ ), on considère qu'un électron passe de la HOMO à la LUMO. L'écart HOMO/LUMO, appelé gap, est une caractéristique de la molécule qui peut être estimée de différentes manières (optique, électrochimique ou spectrométrie photoélectronique UV). De manière optique, ce gap est mesuré par observation des transitions électroniques HOMO-LUMO, c'est-à-dire par la transition d'absorption de plus faible énergie ou par la transition d'émission de plus haute

énergie. Cependant, ces deux méthodes de détermination du gap conduisent rarement à des valeurs identiques étant donné qu'une perte d'énergie par relaxation a lieu à l'état excité (flèche 2, figure 3). Cet écart énergétique est quantifié par le déplacement de Stokes qui correspond à la différence entre l'énergie absorbée et l'énergie émise.

Une autre valeur intrinsèque à la molécule est son rendement quantique, c'est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Celui-ci rend compte des phénomènes de conversion interne (flèche 3, figure 3). En effet une molécule n'est jamais totalement luminescente : un certain pourcentage des états excités fera de la conversion interne et le reste conduira à de la luminescence. Le rendement quantique (exprimé en %) renseigne sur la proportion d'états excités conduisant à l'émission d'un photon. D'un point de vue expérimental cette caractéristique moléculaire est déterminée par comparaison à des références choisies en fonction de leur longueur d'émission : le sulfate de quinine (55% 350-580 nm), la fluorescéine (95%, 490-620 nm) ou la rhodamine 6G (94%, 510-700 nm) sont les références les plus utilisés.<sup>1</sup>

D'un point de vue expérimental, il est possible de distinguer la fluorescence de la phosphorescence. Du fait du passage par deux états excités différents (singulet et triplet) la molécule phosphorescente perd plus d'énergie en réorganisation, elle présente donc généralement un déplacement de Stokes plus grand que celui des molécules fluorescentes pour lesquelles le déplacement de Stokes est faible voire inexistant, ce qui sera le cas pour plusieurs molécules de ces travaux.

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ Donc à } t = \tau : A(\tau) = A_0 e^{-1} \approx A_0 \times 0,37$$

Equation 1.                      Equation d'un déclin de luminescence (A) et signification du temps de vie ( $\tau$ )

D'autre part la fluorescence est un phénomène rapide ; le temps de vie, qui exprime la durée nécessaire à la disparition de 63% (équation 1) des états excités, est inférieur à la microseconde ( $10^{-10}$ - $10^{-7}$  s) dans le cas de la fluorescence. Le croisement inter-systèmes et la phosphorescence sont des transitions présentant une inversion de spin, ce sont donc des transitions interdites possédant de très faibles probabilités de se produire. De ce fait, la durée de vie de la phosphorescence est beaucoup plus longue, de quelques microsecondes à quelques heures ( $10^{-5}$ - $10^4$  s). Enfin, la probabilité d'observer ces transitions augmente dans les systèmes possédants des atomes à fort couplage spin-orbite.<sup>2</sup> Dans ces éléments, il existe un couplage entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin ce qui augmente la probabilité des transitions entre états de spin différents. D'un point de vue

structural, ce paramètre augmente proportionnellement à  $Z^4$  ( $Z$  étant le numéro atomique). La phosphorescence est donc le plus souvent observée dans des complexes organométalliques à base de métaux de transition (Ir, Pt, Ru, ...).

- Nombre et énergie des états triplets.

Afin de mieux appréhender les concepts liés aux états triplets et singulet, il est possible d'utiliser un cas simple et d'étendre le raisonnement à des systèmes complexes. Ainsi, la manière la plus simple d'expliquer la nature des états triplets est d'utiliser le cas des états excités de l'atome d'hélium ( $Z = 2$ ). Cet atome possède 4 états excités lorsque ses deux électrons (1 et 2) se répartissent dans les deux orbitales 1s ( $\phi_a$ ) et 2s ( $\phi_b$ ) (figure 4).

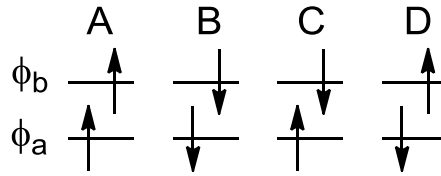


Figure 4. Représentation des états excités de l'hélium

Ecrivons les fonctions d'onde ( $\Psi$ ) de ces 4 états (A-D), via les déterminants de Slater:

$$\Psi_A = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_B = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\beta(1)\beta(2)$$

$$\Psi_C = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_a(2)\alpha(2)\phi_b(1)\beta(1)]$$

$$\Psi_D = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_a(2)\beta(2)\phi_b(1)\alpha(1)]$$

On peut remarquer que les fonctions d'onde  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  peuvent être exprimées comme le produit d'une fonction d'espace (rouge) et d'une fonction de spin (bleu). Cette mise en facteur n'est pas possible pour  $\Psi_C$  et  $\Psi_D$  mais ces fonctions peuvent être remplacées par deux combinaisons linéaires normalisées  $\Psi_E$  et  $\Psi_F$ . Ainsi, nous avons 4 fonctions, qui sont le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin.

$$\Psi_E = \frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_C + \Psi_D) = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\Psi_F = \frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_C - \Psi_D) = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Avec ces fonction on peut voir que  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$ , et  $\Psi_5$  ont une fonction d'espace antisymétrique (signe -) et une fonction de spin symétrique (signe +, ou produit), ce sont les états triplet. Ensuite, l'inverse est observé pour  $\Psi_6$ , c'est l'état singulet. Par application de l'opérateur du moment de spin  $\hat{S}_z$  on obtient ceci :

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \cdot \Psi_1 &= \hbar \cdot \Psi_1 \text{ soit } m_s(\Psi_1) = 1 & \hat{S}_z \cdot \Psi_2 &= -\hbar \cdot \Psi_2 \text{ soit } m_s(\Psi_2) = -1 \\ \hat{S}_z \cdot \Psi_5 &= 0 \cdot \hbar \cdot \Psi_5 \text{ soit } m_s(\Psi_5) = 0 & \hat{S}_z \cdot \Psi_6 &= 0 \cdot \hbar \cdot \Psi_6 \text{ soit } m_s(\Psi_6) = 0\end{aligned}$$

Il y a donc trois états triplets avec  $M_s = [-1; 0; 1]$  et un état singulet avec  $M_s = 0$  ( $M_s$ , nombre quantique magnétique de spin total). Enfin avec l'opérateur hamiltonien ( $\hat{H}$ ) il est possible de calculer les énergies moyennes ( $E_S$  et  $E_T$ ) des fonctions singulet ( $\Psi_S$ ) et triplet ( $\Psi_T$ ):

$$E_S = \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle = E_1 + E_2 + J_{12} + K_{12} \quad \text{Et} \quad E_T = \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle = E_1 + E_2 + J_{12} - K_{12}$$

L'énergie de ces états est donc constituée de la somme des énergies des électrons  $E_1$  et  $E_2$  ainsi que de l'intégrale coulombienne  $J_{12}$ . La seule différence se fait sur l'intégrale d'échange  $K_{12}$  qui est toujours positive, donc  $E_T < E_S$ .

Pour conclure, de ce modèle de l'atome d'hélium il est possible de retirer deux informations principales. Tout d'abord, il y a trois états triplets pour un état singulet et pour une configuration électronique identique ces états triplets sont plus stables.

### **C) Electroluminescence**

Dans une OLED, les molécules sont excitées par le champ électrique. Un électron est retiré de la HOMO à l'anode et un électron est ajouté dans la LUMO coté cathode. Après migration, ces charges peuvent se recombiner et former un exciton, c'est-à-dire une molécule à l'état excité. Du fait de la décorrélation des électrons, on observe une distribution statistique entre les états triplets et singulet. Ainsi du fait du ratio 1/3 entre les états singulet et triplets, il y a 25% d'états singulets et 75% d'états triplets dans la zone de recombinaison des excitons.

Dans le cas de la molécule fluorescente, une partie des états excités singulets conduisent à de la fluorescence et la totalité des états excités triplets sont perdus en conversion interne du fait de la nature interdite de la transition. Nous avons donc un rendement maximal d'émission de 25%.



Pour une molécule phosphorescente, les états singlets sont convertis par croisement inter-systèmes en états triplets, et ceux-ci, en plus des 75% d'états triplets restants conduisent à de la phosphorescence. Dans ce cas, le rendement théorique de luminescence est de 100%. Donc l'utilisation de molécules phosphorescentes dans les OLEDs semble intéressante. Néanmoins la préparation d'OLED constituée exclusivement de molécules phosphorescentes conduit à une très faible émission.<sup>3</sup> En effet, lorsqu'il existe une forte population d'excitons triplets, un phénomène d'annihilation triplet-triplet peut avoir lieu. Ce processus consiste en une première étape de neutralisation entre deux molécules appelées donneur et accepteur, suivie d'un ISC (figure 5).<sup>4</sup> Au bilan, un seul état excité a été neutralisé.

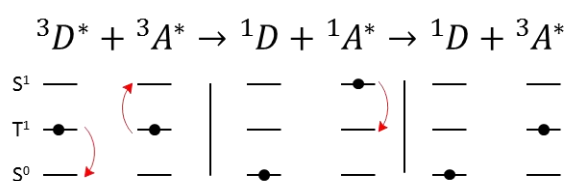


Figure 5. Annihilation triplet-triplet

Le même phénomène peut apparaître via une interaction triplet-polaron, un polaron désigne une molécule chargée et son voisinage, qui se retrouve polarisé. Dans les systèmes où l'on rencontre une forte concentration d'excitons et de polarons, une neutralisation de ces états excités est également possible (figure 6).<sup>5</sup>

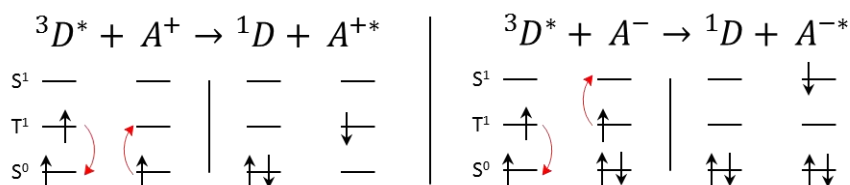


Figure 6. Neutralisation des états excités triplets par interaction avec un polaron

## D) Diodes organiques électrophosphorescentes

Le système matrice-dopant consiste à intégrer quelques pourcents de complexe phosphorescent (dopant) dans la couche émissive composée d'une molécule organique (matrice). Dans cette architecture, les molécules voisines du complexe phosphorescent sont des molécules organiques, ce qui supprime l'interaction entre complexes mais crée de nouvelles interactions entre la matrice et le dopant. Il existe deux types de transfert d'énergie entre un exciton et une molécule dans son état fondamental (figure 7). Lors d'un transfert d'énergie Förster, l'exciton retourne à son état fondamental en transférant son énergie à une molécule proche qui passe à son tour à l'état excité. Ce type de transfert obéit aux mêmes

règles qu'une transition électronique, les transferts d'énergies entre des configurations électroniques d'états de spin différent sont donc interdits. Le transfert Förster n'implique donc que les états excités singulet. Le transfert d'énergie Dexter s'apparente à un transfert d'électrons, l'exciton et une molécule vont s'échanger un électron de la LUMO et un électron de la HOMO. Ce transfert conserve donc le spin de l'exciton, les transferts singulet-singulet et triplet-triplet sont donc possibles. Enfin, le transfert Förster décroît avec la distance entre les deux espèces (D) comme  $1/D^6$ , et le transfert Dexter décroît comme  $e^{-D}$ . Ceci implique que le transfert Dexter décroît plus rapidement que le Förster, et qu'il nécessite un recouvrement entre les deux molécules. Pour conclure, les transferts singulet-singulet se font à courte distance par un transfert Förster et les transferts triplet-triplet se font par contact par un transfert Dexter.

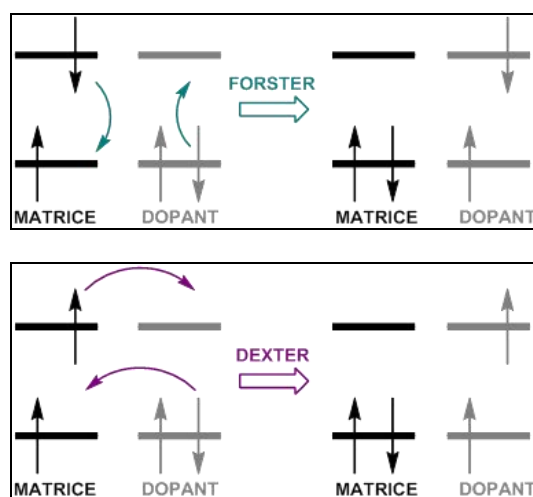


Figure 7. Transferts d'énergie Förster et Dexter.

Afin d'optimiser ces transferts, les différents niveaux d'énergie doivent être adaptés aux molécules choisies. Pour observer un transfert, les deux niveaux concernés doivent être proches en énergie. Avec une différence d'énergie de l'ordre de 0,2 eV, il est possible d'avoir un transfert exothermique total dans lequel l'exciton de la matrice va transférer son énergie vers le complexe de façon non réversible. En effet, si les deux états sont proches, on peut observer un transfert inverse du dopant vers la matrice et la multiplication ces transferts conduit à une perte d'énergie.

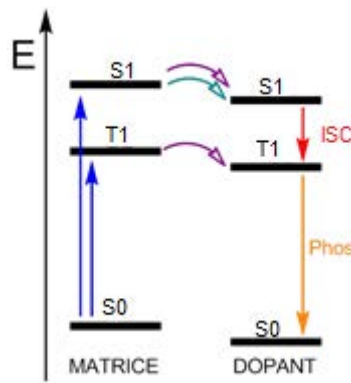


Figure 8. Transfert d'énergie dans un système matrice/dopant.

Dans une PhOLED, les excitons singulet et triplets vont être générés dans une couche mixte composée de la matrice et du dopant (figure 8). Dans la matrice, les excitons singlets et triplets vont être transférés vers le dopant par transfert Förster et/ou Dexter. Les excitons singlets du dopant peuvent être convertis en excitons triplets qui conduiront à de la phosphorescence. Ainsi l'architecture matrice-dopant conserve un rendement théorique de 100% tout en s'affranchissant des phénomènes d'annihilation triplet-triplet.

Afin d'obtenir les meilleures performances possibles, il faut bien choisir le couple matrice/dopant. En effet, il est capital que les niveaux d'énergie des états singulets ( $E_S$ ) et triplet ( $E_T$ ) soit supérieurs respectivement à ceux du dopant afin que le transfert d'énergie matrice vers dopant soit total. Pour optimiser le transfert  $S_1-S_1$ , les niveaux de la HOMO et LUMO de la matrice doivent englober ceux du dopant (LUMO du dopant plus basse que celle de la matrice et HOMO du dopant plus haute que celle de la matrice). Enfin, le choix du dopant va directement influencer la longueur d'onde d'émission, étant donné que c'est à partir de son niveau triplet que la phosphorescence sera émise.

## E) Caractéristiques des OLEDs

Les OLEDs et les phénomènes liés à l'électroluminescence sont caractérisés par différentes grandeurs :

- Le lumen (lm), qui mesure le flux lumineux, calibré par la détection de l'œil humain.
- Le candela (cd), qui mesure l'intensité lumineuse en lumen/stéradian, anciennement défini par l'émission d'une bougie.
- La luminance (L en  $\text{cd/m}^2$ ), qui est le rapport de l'émission de la diode par sa surface.

- La densité de courant ( $J$  en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), qui est le rapport du courant injecté par la surface de la diode.
- L'efficacité lumineuse ( $LE$ , "luminous efficiency" en  $\text{cd}/\text{A}$ ), qui est le rapport de l'émission par le courant, ou de façon expérimentale le rapport de la luminance par la densité de courant ( $J$  en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ):  $LE = L/J$
- L'efficacité énergétique ( $PE$ , "luminous power efficiency" en  $\text{lm}/\text{W}$ ), qui, à l'inverse de l'efficacité lumineuse, tient compte de la tension appliquée au dispositif:  $PE = LE \cdot \pi/V$

En plus de ces unités, les dispositifs sont caractérisés par différents caractéristiques, permettant de rendre compte de leurs propriétés :

- La tension de seuil ( $V_{on}$ ), qui est la tension à partir de laquelle la diode émet de la lumière, souvent prise à  $L = 1 \text{ cd}/\text{m}^2$ .
- L'efficacité quantique interne ( $IQE$ , "internal quantum efficiency"), défini par l'équation :

$$\eta_{int} = \frac{N_{\text{photons émis par l'EML}}}{N_{\text{charges injectées}}} = \beta \cdot \rho \cdot \eta_{PL}$$

Où  $\beta$  représente le rendement de recombinaison c'est-à-dire le rendement de formation des excitons.  $\rho$  représente la proportion d'excitons pouvant émettre de la lumière (0,25 pour les émetteurs fluorescents et 1 pour les phosphorescents). Et  $\eta_{PL}$  est le rendement quantique de luminescence du chromophore, ce qui suppose qu'il n'y a qu'un émetteur dans l'OLED. Cet  $IQE$  est plus un indice théorique qu'une véritable valeur, il ne peut pas être mesuré.

- L'efficacité quantique externe ( $EQE$ , "external quantum efficiency"), défini par rapport à l' $IQE$  via l'équation suivante:

$$\eta_{ext} = \eta_{opt} \cdot \eta_{int}$$

Où  $\eta_{opt}$  représente le rendement optique, soit la proportion des photons émis qui sortent de la diode. Ce paramètre évolue grandement en fonction de la structure du dispositif et de l'indice de réfraction ( $n$ ) des couches constitutives.

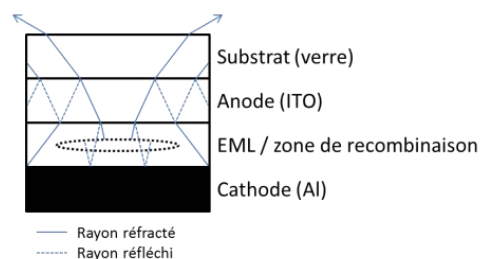


Figure 9. Principe du rendement optique  $\eta_{opt}$

Ainsi un rayonnement émis dans la couche émissive sera réfracté et réfléchi plusieurs fois avant d'atteindre l'extérieur de la diode (figure 9). Dans un cas simple on a :  $\eta_{opt} = \frac{1}{2n^2}$ , soit 20% dans le cas du verre ( $n = 1,5$ ). L'EQE peut être mesuré directement en faisant le rapport des photons mesurés par les charges consommées, c'est une valeur qui ne prend pas en compte la sensibilité de l'œil humain.

- Les coordonnées chromatiques, définies par la commission internationale de l'éclairage (CIE), qui informent sur la couleur d'émission. Elles sont rapportées sur un diagramme à deux dimensions x et y qui définissent la chromacité.

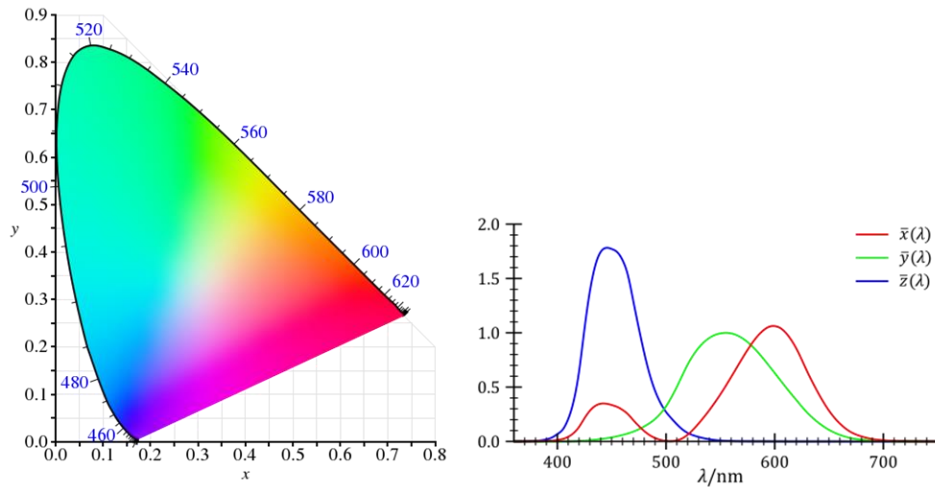


Figure 10. Diagramme CIE 1931 et fonctions colorimétriques.

A partir d'un spectre d'émission trois coordonnées X, Y et Z sont calculées à partir des fonctions colorimétriques ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ ):

$$X = \int_{380}^{780} \bar{x}(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda \quad Y = \int_{380}^{780} \bar{y}(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda \quad Z = \int_{380}^{780} \bar{z}(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda$$

$I(\lambda)$  étant l'intensité de l'émission à la longueur d'onde  $\lambda$ . Ces trois coordonnées (X, Y, et Z) sont ensuite normalisées (x, y, et z respectivement) de sorte de  $x+y+z = 1$ . Le système de coordonnées CIE le plus utilisé est le (x,y,Y), dans lequel x et y renseignent sur le chromacité et Y renseigne sur la luminance,  $\bar{y}$  étant l'efficacité lumineuse spectrale de l'œil humain.

## II) Revue 1: Matrices hôtes et structures de PhOLED bleues

Dans la communauté scientifique travaillant sur les PhOLED bleues, l'attention se porte principalement sur la mise au point des matrices hôtes. Ces matériaux doivent répondre à un cahier des charges précis, et la difficulté de l'obtention d'une "bonne" matrice repose bien plus souvent sur le design moléculaire que sur la synthèse ou la fabrication des dispositifs.

La matrice hôte doit avoir des caractéristiques proches de celles des molécules utilisées en OLED, c'est-à-dire :

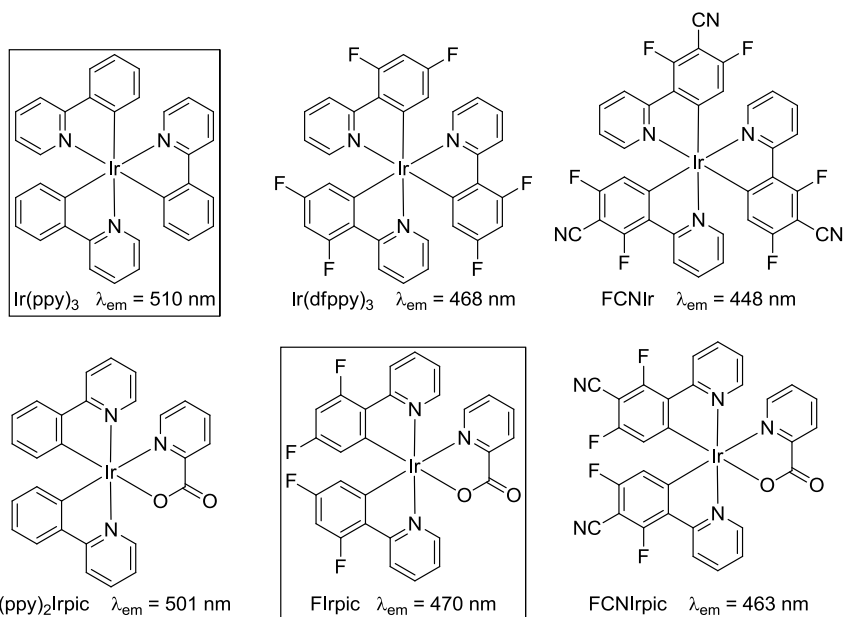
- Posséder une bonne mobilité d'électrons et de trous, afin de permettre aux excitons de se recombiner au centre de la couche émissive et ainsi de maximiser l'émission de la diode.
- Posséder un gap HOMO-LUMO le plus faible possible de manière générale, en pratique il faut que les niveaux énergétiques soient proches de ceux des couches avoisinantes (soit la LUMO du transporteur d'électrons et la HOMO du transporteur de trous)
- Avoir une bonne stabilité thermique, la température de fonctionnement d'une diode pouvant atteindre 80°C,<sup>6</sup> il est nécessaire d'avoir une haute température de destruction du matériau (Td). Il faut également pour que la morphologie des couches reste intacte, que le matériau ne subisse pas de transition vitreuse dans la gamme de température de fonctionnement de la diode.

A ces critères viennent s'ajouter ceux du système matrice-dopant à savoir que les énergies des états excités singulet et triplet de la matrice doivent être supérieures respectivement à celles du dopant. Dans le cas des états excités singulets on parle de recouvrement spectral. C'est-à-dire, si l'énergie de l'état excité singulet de la matrice est supérieure à celle du dopant, on observe expérimentalement un recouvrement des spectres d'émission de la matrice et d'absorption du dopant.

## **A. Influence de la matrice sur les performances du dispositif**

Comme expliqué précédemment, dans les OLEDs phosphorescentes l'émission de lumière provient du dopant et la matrice ne doit pas avoir d'influence sur les longueurs d'onde et donc la couleur émises. Parmi les multiples matériaux phosphorescents, les complexes d'iridium (III) à ligand cyclométalés sont les plus utilisés. Leurs avantages sont nombreux, l'iridium fait partie des éléments à fort couplage spin-orbite favorisant le croisement inter-systèmes et la phosphorescence qui impactent directement le rendement quantique. L'ajout de ligands bidentates cyclométalés permet de séparer les niveaux énergétiques HOMO et LUMO et donc de pouvoir ajuster la longueur d'onde d'émission par ajout de substituants. Ces complexes ont des temps de vie relativement court (0,1-10  $\mu$ s), cette désexcitation rapide permettant d'éviter une accumulation d'excitons dans la couche émissive. Enfin, ce sont des matériaux stables qui peuvent être facilement sublimés et résister aux conditions de fonctionnement d'une OLED.

Le fac-tris[2-phénylpyridinato- $C^2,N$ ]iridium(III) (**Ir(ppy)<sub>3</sub>**)<sup>7</sup> fait partie des premiers complexes étudiés de cette famille (figure 11). En 1985, le groupe de Watts a synthétisé et étudié ce complexe, ils décrivent un complexe avec une émission centrée à 510 nm soit dans la région verte du spectre électromagnétique avec un  $E_T$  de 2,52 eV.<sup>7</sup> Des études ultérieures ont montré que la longueur d'onde d'émission pouvait être facilement ajustée, le caractère HOMO étant majoritairement centré sur l'iridium et les groupements phényles et la LUMO sur les unités pyridines.<sup>7</sup> Ainsi en 2003, le groupe de Thompson a développé un nouveau complexe, le fac-tris[2-(4,6-difluorophényl)pyridinato- $C^2,N$ ]iridium(III) (**Ir(dfppy)<sub>3</sub>**)<sup>8</sup> un dérivé de l' **Ir(ppy)<sub>3</sub>** dans lequel deux atomes de fluor ont été introduits sur chaque unité phényle. L'ajout de groupements électroattracteurs va donc diminuer le niveau de la HOMO sans perturber la LUMO, ce qui permet d'élargir le gap HOMO-LUMO. Cette modification a donc permis de décaler la première transition à 468 nm, soit une émission bleue ciel, et donc d'augmenter l' $E_T$  jusqu'à 2,75 eV. Enfin le groupe de J.Y. Lee a préparé le fac-tris[2-(4,6-difluoro-3-cyanophényl)pyridinato- $C^2,N$ ]iridium(III) (**FCNIr**) en 2008.<sup>9</sup> Dans cette dernière modification un groupement nitrile a été ajouté sur le phényle entre les deux fluors permettant d'atteindre une longueur d'émission de 448 nm avec un  $E_T$  de 2.80 eV. Ces caractéristiques en font un émetteur bleu à haut niveau d'état triplet.



**Figure 11.** Structure de complexes d'iridium (III) phosphorescent, l'Ir(ppy)<sub>3</sub> et le FIrpic sont les dopants de référence des diodes vertes et bleu ciel respectivement

En parallèle, une seconde famille de complexe a été développée avec deux ligands de type phénylpyridine comme précédemment et un troisième ligand picolinate. La principale différence est que la LUMO est un peu plus basse et se retrouve sur l'unité picolinate. Les complexes formés ont ainsi un  $E_T$  légèrement inférieur avec une longueur d'onde d'émission similaire. Le bis[2-phénylpyridinato- $C^2,N$ ](picolinato)iridium(III) ((ppy)<sub>2</sub>Irpic)<sup>10</sup> possède un  $E_T$  à 2,50 eV et émet dans le vert. En suivant la même logique, l'ajout d'atomes de fluor permet d'atteindre une émission bleue ciel et un  $E_T$  de 2,64 eV dans le cas du bis[2-(4,6-difluorophényl)pyridinato- $C^2,N$ ](picolinato)iridium(III) (FIrpic).<sup>11</sup> Enfin, l'incorporation d'un groupement nitrile dans le bis[2-(4,6-difluoro-5-cyanophényl)pyridinato- $C^2,N$ ](picolinato)iridium(III) (FCNIrpic)<sup>12</sup> va la aussi décaler l'émission vers le bleu et augmenter l'  $E_T$  à 2,74 eV.

De nombreux autres complexes d'iridium ont été étudiés ces 20 dernières années, reposant sur des concepts similaires, c'est-à-dire séparer la HOMO et la LUMO afin de pouvoir ajuster des propriétés électroniques. Parmi les complexes présentés certains font office de référence dans le domaine des dopants pour OLED phosphorescentes. Ainsi l'Ir(ppy)<sub>3</sub> est un des complexes les plus utilisés dans les PhOLEDs vertes et le FIrpic sert de référence pour les PhOLED bleues. Enfin, d'une manière moins prononcée, les complexes émettant dans le bleu foncé (FCNIr et FCNIrpic) font partie des plus utilisés de leur catégorie. Il faut noter que le sujet des PhOLED bleu foncé est relativement récent et peu étudié en comparaison des bleues, vertes ou rouges.<sup>13-15</sup>



Du fait du grand nombre de matrices pour PhOLED bleue rapportées dans la littérature, un choix a dû être fait dans cette revue bibliographique et les résultats présentés ci-dessous, sont les plus récents (2010-2014), et afin de pouvoir comparer les matrices, seuls les dispositifs utilisant du **FIrpic** comme dopant bleu sont présentés. Afin de clarifier les différentes approches employées par les auteurs, les matrices ont été classées en 3 catégories : celles à caractère donneur qui sont composées de transporteur de trous (notées matrices A à T), celles à caractère accepteur incluant des transporteurs d'électrons (notées matrices A1 à O1) et enfin les matrices ambipolaires qui ont à la fois des transporteurs de trous et d'électrons (notées matrices A2 à D4). Enfin, pour juger de l'efficacité de la diode, la valeur maximale de l'efficacité quantique externe (EQE) sera prise en compte. L'avantage de la comparaison des EQE est que c'est une valeur toujours rapportée dans la littérature et qui permet de rendre compte des performances du dispositif. Le principal défaut vient de la mesure de cet EQE qui peut varier énormément selon la structure du dispositif et des conditions d'utilisation. Ainsi, dans de nombreux articles, les auteurs rapportent un EQE max à des densités de courant (J) très faible, entre  $10^{-3}$  mA.cm<sup>-2</sup> et  $10^{-1}$  mA.cm<sup>-2</sup> au lieu d'une valeur de fonctionnement normale comme 10 mA.cm<sup>-2</sup>. Par exemple, la matrice **A2** présentée ci-dessous a conduit à la préparation d'un dispositif atteignant les 30% d'EQE, alors qu'avec les données de l'article nous pouvons estimer l'EQE à 20% à 10 mA.cm<sup>-2</sup>. Nous sommes donc conscients de la difficulté et des limites de la comparaison des performances des diodes via les valeurs d'EQE données dans la littérature.

*Note: un tableau regroupant certaines propriétés des matrices ainsi que les références des articles est en annexe. Dans les figures ci-dessous la localisation de la densité électronique de la HOMO (et donc des fragments donneurs) est représentée en bleu. La densité électronique de la LUMO (fragments accepteurs) est représentée en rouge.*

#### i) Matrices de type donneur d'électron

Structurellement, ces matrices incluent des groupements électro-donneur qui vont enrichir le système  $\pi$  de la molécule. D'un point de vue général ce sont des molécules contenant des hétéroatomes ayant une paire libre (N, S, O) liés au système  $\pi$ . Electroniquement, ces systèmes se caractérisent par des niveaux orbitales frontières élevés, le fait d'avoir une haute HOMO rend le composé facilement oxydable et facilite l'injection des trous.

Les triaryles amines font partie des groupements les plus étudiés, les substitutions par des groupements carbazoles ou diphénylaminés enrichissent considérablement le système  $\pi$  tout en conservant un haut niveau d'énergie d'état triplet ( $E_T$ ). Il faut noter que la quasi-totalité des transporteurs de trous efficaces contiennent des amines. D'autres fragments sont utilisés de manière beaucoup plus anecdotique, tels que le dibenzothiophène et le dibenzofurane.

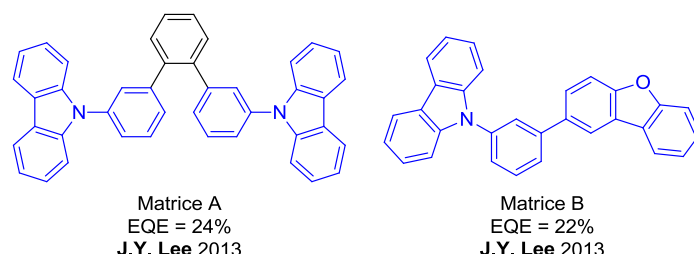


Figure 12. Exemples de matrices de type D- $\pi$ -D<sup>16,17</sup>

Dans les matrices de type D- $\pi$ -D, l'objectif est de lier plusieurs unités donneur par un système  $\pi$  en gardant un haut  $E_T$ . Par exemple, en 2013, le groupe de Lee a rapporté deux molécules basées sur ce design. La matrice **A**<sup>16</sup> est constituée de deux unités carbazole reliées par un *o*-terphényle. La matrice **B**<sup>17</sup> est composée d'un carbazole et d'un dibenzofurane reliés en position *méta* sur un benzène central (figure 12). Dans ces deux cas, on peut voir que les donneurs sont faiblement connectés à cause de ruptures de conjugaison provenant de la rotation des phényles externes du terphényle dans **A** ou du lien *méta* dans **B**. La déformation du corps terphényle *ortho* dans **A** conduit à un  $E_T$  de 2,77 eV (terphényle *ortho* :  $E_T$  = 2,67 eV). La molécule **B** étant un dérivé de terphényle *méta* on retrouve un  $E_T$  de 2,82 eV (terphényle *méta* :  $E_T$  = 2,82 eV).<sup>18</sup> Enfin, ces deux matrices conduisent à des PhOLED de performances similaires (EQE = 24% et 22% resp.).

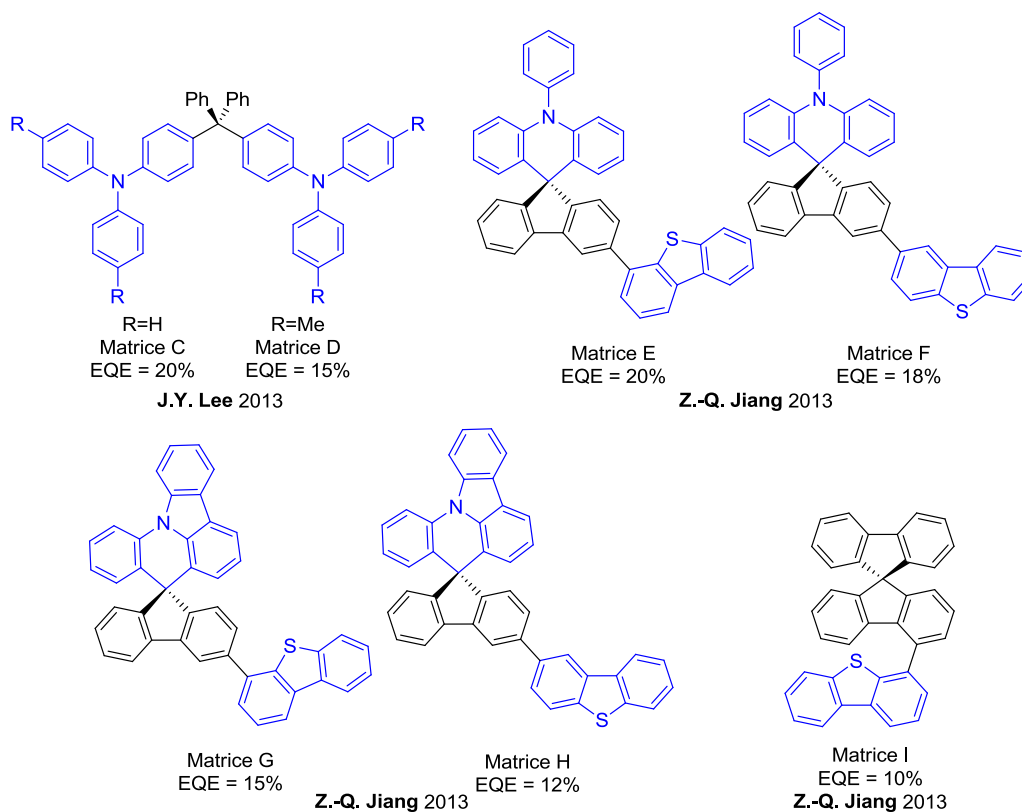


Figure 13. Matrices de type D-sp<sup>3</sup>-D<sup>19-21</sup>

Dans les matrices de type D-sp<sup>3</sup>-D, la rupture de conjugaison entre les unités D et le reste de la molécule se fait via un carbone hybridé sp<sup>3</sup>. Ce sont soit des dérivés de tétraphénylméthane (**C-D**)<sup>19</sup> ou des molécules contenant des ponts spiro (**E-H**)<sup>20</sup> et **I**<sup>21</sup>, les propriétés sont donc celles des fragments qui composent la molécule (figure 13). Ainsi, les molécules **C-F**, étant des dérivés de triphénylamine, ont des HOMO similaires (-5,68 eV; -5,70 eV; -5,69 eV; -5,74 eV resp.). **G** et **H** sont dérivés du phénylcarbazole (HOMO = -5,91 eV; -5,94 eV resp.) et **I** contient un dibenzothiophène moins riche en électrons (HOMO = -6,30 eV).

Les matrices **C** et **D** conservent un haut E<sub>T</sub> de 2,85 eV et 2,74 eV respectivement. Les molécules **E-I**, dérivés du *m,m*-quaterphényle, ont un E<sub>T</sub> avoisinant les 2,82 eV. D'une manière générale on peut voir qu'il y a peu de conjugaison au travers des carbones sp<sup>3</sup>. Ainsi, malgré des propriétés de matrices similaires, les PhOLEDs correspondantes ont des performances allant de 20% à 12% pour **C-H**. Dans le cas de **I**, les plus faibles performances peuvent être imputées au faible transport de trous.

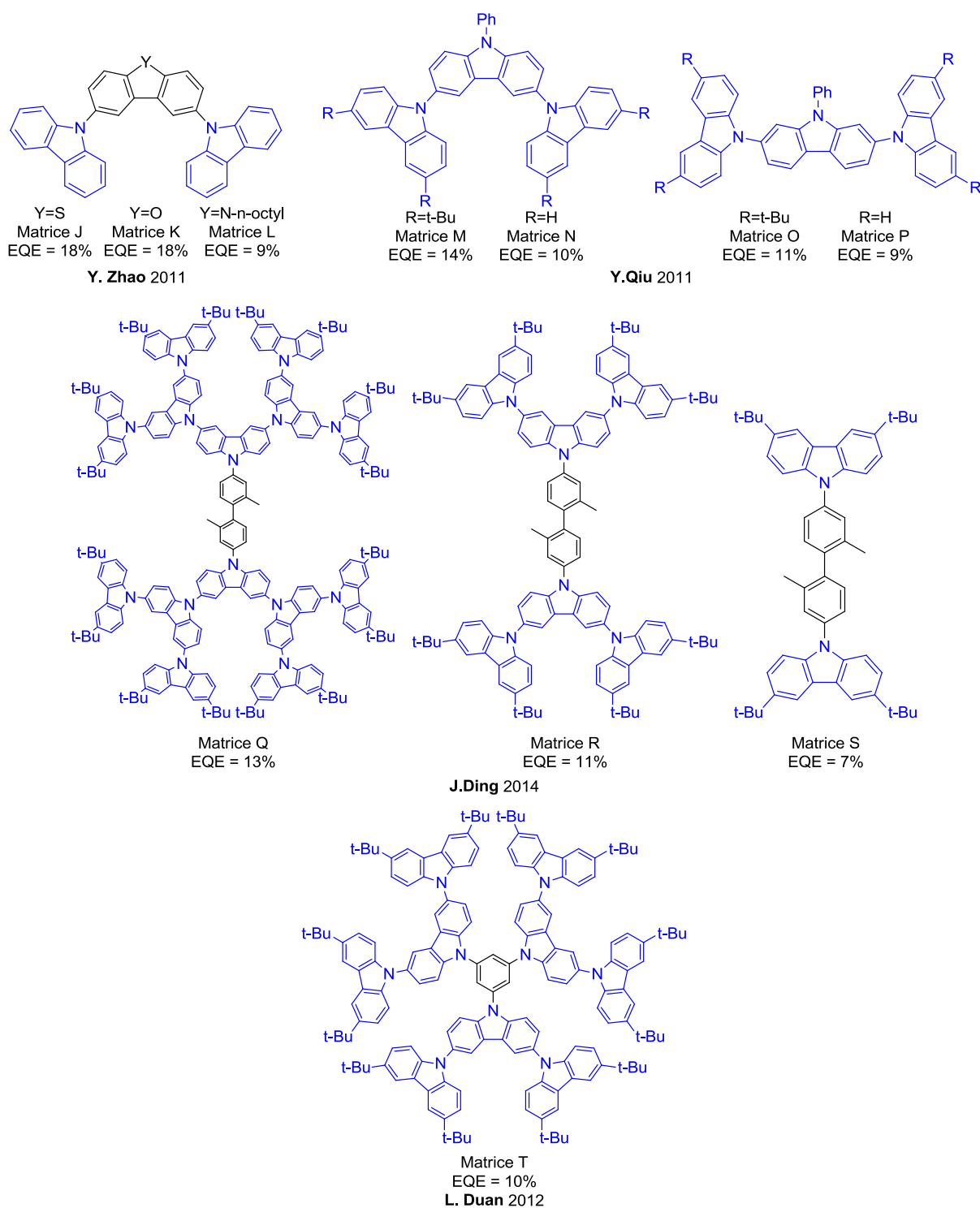


Figure 14. Matrices de type D-D<sup>22-25</sup>

Dans le cas des matrices D-D, les unités donneurs sont directement connectées par un hétéroatome, là encore afin de stopper la conjugaison. Dans les matrices (**J-L**)<sup>22</sup> et (**M-N**)<sup>23</sup>, le biphenyle central est substitué en position 3,6 par des carbazoles via l'atome d'azote. C'est cette caractéristique qui va contrôler les propriétés (figure 14). Ainsi les matrices **J-N** ont des HOMO similaires autour de -5,3 eV, et les matrices (**O-P**)<sup>23</sup>, qui sont substituées en 2,7, ont

des HOMO autour de -5,2 eV, le fait d'avoir les deux amines en *para* renforçant le caractère donneur. Le mode de substitution n'a par ailleurs pas d'influence direct sur l' $E_T$  qui varie de 2,9 eV à 3,0 eV pour **J-P**.

Les molécules (**Q-S**)<sup>24</sup> et **T**<sup>25</sup> forment une série de dendrimères de carbazoles reliées en position 3,6 par les atomes d'azote (figure 14). Dans cette série on peut remarquer deux tendances, l'augmentation du nombre de carbazoles va: renforcer le caractère donneur de la molécule (HOMO = -5,30 eV; -5,31 eV; -5,44 eV pour **Q-S**) et diminuer l' $E_T$  ( $E_T$  = 2,85 eV; 2,86 eV; 2,89 eV; 2,98 eV pour **Q, T, R** et **S**).

Les performances des dispositifs basés sur **J-S** s'échelonnent de 18% à 7%, sans réelle influence du nombre de carbazoles présent, les meilleures performances étant atteintes avec les matrices **J** et **K** comportant respectivement un dibenzothiophène et un dibenzofurane.

Dans cette catégorie on peut voir que l'obtention de hautes performances nécessite l'introduction de groupements amines, ce qui explique que la quasi-totalité des matrices publiées dans la littérature comprennent des groupements dérivés de la triphénylamine.

## ii) Matrices de type accepteur d'électron

Les matrices de type accepteur possèdent des groupements électroattracteurs. Ceci se traduit structurellement par la présence d'un hétéroatome au sein du système  $\pi$  (N, P, S ou O) ou par incorporation d'un atome de silicium ou un groupement attracteur inductif (type fluor ou trifluorométhyle). Du point de vue de leurs propriétés, ces molécules ont des orbitales de basse énergie et surtout une basse LUMO. A l'inverse de la famille précédente, ces composés seront aisément réductibles et auront donc une forte affinité électronique.

Les oxydes de phosphines font partie des molécules les plus étudiées, la raison principale est qu'ils ont de bonnes affinités électroniques, parfois utilisés uniquement pour leurs propriétés de transport.<sup>26</sup> Leur accessibilité synthétique et leurs bonnes propriétés thermiques en font de bons candidats en tant que matrice hôte. Les silanes font également partie des molécules très étudiées, plusieurs matrices commerciales font d'ailleurs partie de cette catégorie.<sup>27</sup> Il existe d'autres exemples à base de sulfones, d'azoles ou de pyridines, mais ces groupements sont beaucoup moins utilisés.

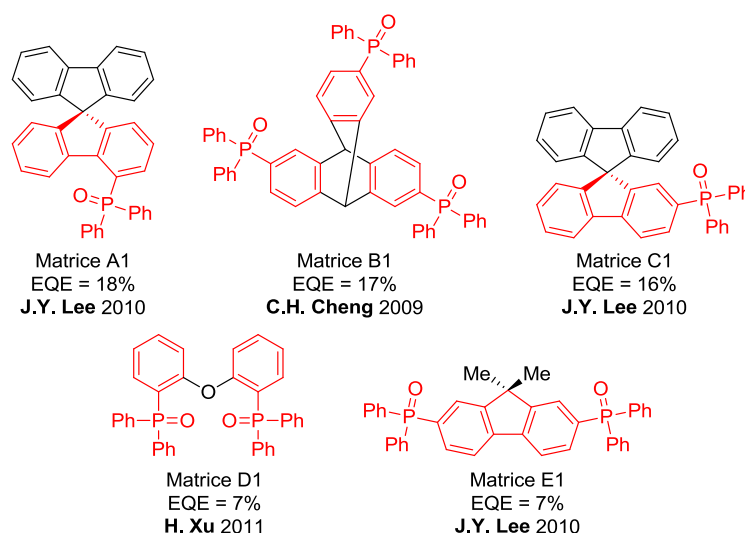


Figure 15. Matrices à groupement(s) oxyde de phosphine<sup>28-32</sup>

Les oxydes de phosphine sont des groupements relativement simples à introduire dans une molécule organique. Ainsi, on peut facilement obtenir à partir d'une molécule aromatique déjà existante une matrice à forte affinité électronique. Les matrices **A1**<sup>28</sup>, **C1**<sup>30</sup> et **E1**<sup>32</sup> sont dérivées du fluorène, **B1**<sup>29</sup> du dihydrobenzenoanthracène et **D1**<sup>31</sup> du diphenyléther (figure 15). Dans le cas de la matrice **C1**, on passe ainsi d'une LUMO de -1,89 eV du spirobifluorène à une LUMO de -2,70 eV par incorporation d'un oxyde de phosphine en position 2. Du fait de la rupture de conjugaison induite par l'oxygène et par les carbones  $sp^3$ , le fragment le plus conjugué des molécules **B1** et **D1** est le benzène. Ces molécules ont donc un haut  $E_T$  de 3,15 eV et 3,00 eV respectivement. **A1**, **C1** et **E1** sont eux dérivés du fluorène étant donné que le carbone  $sp^3$  du pont empêche toute autre conjugaison. Leurs  $E_T$  sont de 2,78 eV, 2,70 eV et 2,72 eV respectivement, soit légèrement plus faible que celui du fluorène ( $E_T = 2,92$  eV) ou du SBF ( $E_T = 2,87$  eV).<sup>33</sup> Ces différences sont dues aux positions de substitution choisies, l'oxyde de phosphine augmentant légèrement la longueur du système  $\pi$ . La substitution en 2 et/ou 7 (*para*, **C1** et **E1**) va donc diminuer l' $E_T$  comparée à la substitution en 4 (*ortho*, **A1**). Les performances des PhOLED préparées à partir de ces matrices vont de 18% à 7%, bien que ces molécules aient des propriétés similaires. Ces exemples montrent la grande difficulté de lier le design de matrices hôtes avec les performances des diodes. En effet, même avec des propriétés similaires, les performances des dispositifs sont très différentes.

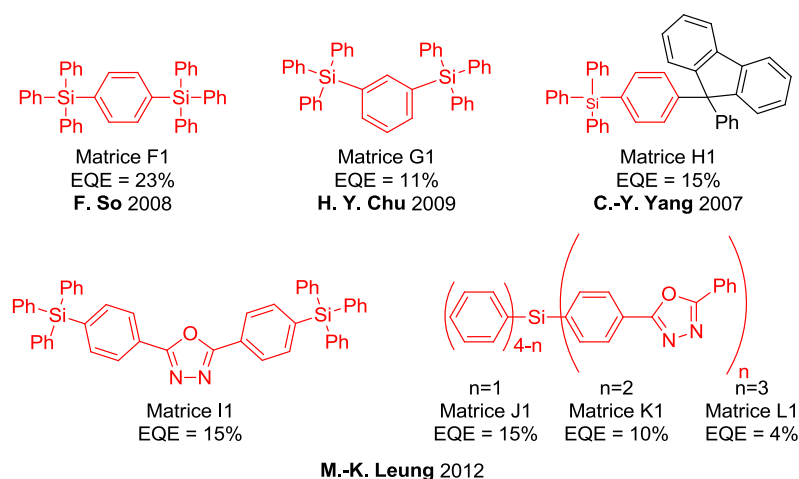


Figure 16. Matrices de type de type silane<sup>34-37</sup>

Les matrices **F1**<sup>34</sup> (nom commercial: UGH-2) et **G1**<sup>35</sup> (nom commercial: UGH-3) sont commerciales et sont parmi les premières matrices de type silane utilisées en PhOLED (figure 16). Leur faible différence structurale ne fait pas évoluer leurs propriétés : elles ont une basse LUMO à -2,80 eV et un haut  $E_T$  de 3,50 eV. Ceci s'explique par le fait que ce sont dérivés du benzène, car l'atome de silicium empêche toute conjugaison entre les phényles et agit comme l'atome d'oxygène dans la matrice **D1** (figure 15). La matrice **H1**<sup>36</sup> comporte aussi un groupement tétraphénylsilane (figure 16), mais le fait de n'avoir qu'un groupe électroattracteur rehausse la LUMO à -2,40 eV et l'incorporation d'un fluorène va grandement influencer l' $E_T$  qui diminue à 2,89 eV. Le groupe de Leung a rapporté l'étude de matrices à base de silane et d'oxadiazole (matrices **I1-L1**)<sup>37</sup> et étudié l'influence du nombre de ces groupements sur les propriétés (figure 16). Tout d'abord, la LUMO décroît de -2,42 eV à -2,49 eV de **J1** à **L1** donc en ajoutant des unités oxadiazoles. La matrice **I1** est légèrement plus électrodéficiente avec une LUMO à -2,50 eV, grâce à la présence des deux triphénylsilyles. En revanche ces variations n'ont aucune influence sur l' $E_T$  qui varie entre 3,00 eV et 3,06 eV sur ces 4 matrices.

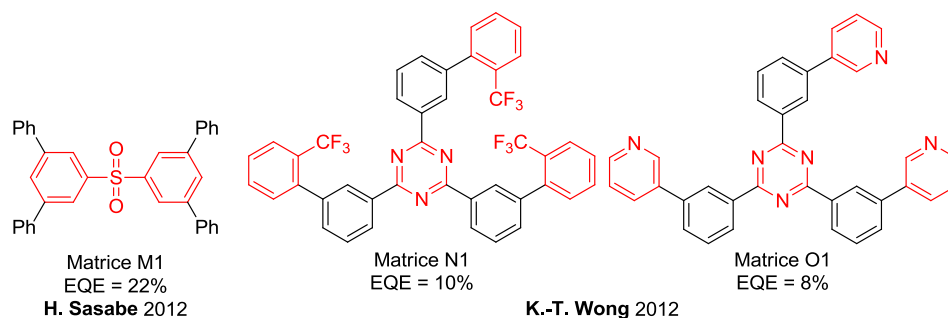


Figure 17. Autres matrices à caractère accepteur<sup>38,39</sup>

Les exemples de matrices acceptrices à base de silanes et d'oxydes de phosphines sont les plus nombreux dans la littérature. Les matrices **M1-O1** sont de rares exemples de matrices acceptrices utilisant des transporteurs d'électrons différents. La matrice **M1**<sup>38</sup> est composée de deux terphényles *méta* reliées par une sulfone (figure 17). La substitution de la sulfone en position *méta* des autres unités phényles permet d'avoir un effet électroattracteur sur le système  $\pi$  sans diminuer le haut  $E_T$  du terphényle. L'incorporation de cette matrice dans des diodes conduit à de hautes performances avec un EQE de 22%. En 2012, le groupe de Wong a rapporté deux matrices constituées d'une triazine centrale substituée par trois bras fonctionnalisés par des groupements trifluorométhyle (Matrice **N1**) ou par une pyridine (matrice **O1**) (figure 17).<sup>39</sup> Leurs propriétés sont similaires avec des LUMO à -2,35 eV et -2,30 eV et des  $E_T$  de 2,79 eV et 2,81 eV. Ces résultats sont cohérents, la pyridine étant moins électrodéficiente que le trifluorométhylphényle mais possédant un  $E_T$  plus élevé. Enfin les diodes utilisant ces matrices présentent des performances similaires avec des efficacités de 10 % et 8 %.

Il faut noter que les matrices basées exclusivement sur des transporteurs d'électrons sont rares, du fait qu'il est beaucoup moins évident de concevoir de bons transporteur d'électrons que de trous.<sup>40</sup> Ainsi, des optimisations sont encore possible dans le domaine des matrices et des couches transportrices d'électrons. A l'inverse de la partie consacrée aux groupements donneurs, il n'y a pas de groupement accepteur indispensable pour l'obtention de bonnes performances. En effet dans chaque catégorie (oxydes de phosphine, silanes et autres) nous avons rapporté des dispositifs performants et d'autres beaucoup moins, il n'y a donc pas de groupement phare comme les dérivés de triphénylamine pour les donneurs.

### iii) Matrices de type ambipolaire

Nous avons précédemment montré l'importance de l'introduction de transporteur de charges dans la structure de la matrice. D'une manière générale, l'ajout de groupements



attracteurs ou donneurs a permis l'accès à des dispositifs ayant bonnes performances autour des 20 % d'EQE, et un des moyens d'améliorer ces systèmes est d'en combiner leurs propriétés. L'un des points cruciaux est donc d'avoir un système à la fois transporteur de trous et d'électrons donc disposant de fonctions électrodéficientes d'une part et de fonctions riches en électrons d'autre part, tout en gardant un haut  $E_T$ .<sup>41</sup> Il devient ainsi nécessaire d'utiliser efficacement les diverses méthodes de rupture de conjugaison: via un lien *méta*, une gêne stérique, un hétéroatome, ou un carbone  $sp^3$ .

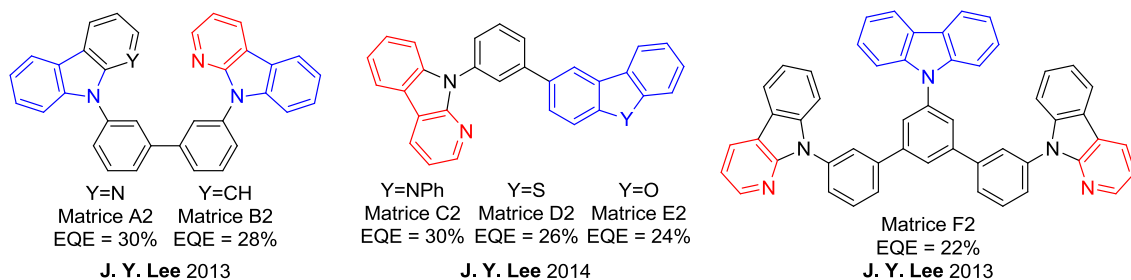


Figure 18. Matrices ambipolaire de type pyridoindole<sup>42-44</sup>

Depuis 2013, le groupe de Lee étudie diverses molécules contenant des unités Pyrido[2,3-*b*]indole.<sup>42-44</sup> L'intérêt porté pour ce groupement est double, il possède à la fois un fragment donneur (indole) et un accepteur (pyridine), et le pyridoindole est une petite unité à haut  $E_T$ . De plus, les pyridoindoles peuvent être reliés à d'autres systèmes  $\pi$  par l'atome d'azote de l'indole, induisant une rupture de conjugaison. Dans les matrices **A2**<sup>42</sup>, **B2**<sup>42</sup> et **F2**<sup>44</sup> ces unités sont liées à un système  $\pi$  central sur lequel d'autres groupements comme le carbazole sont introduits (figure 18). Du point de vue électronique, la matrice **A2** (HOMO : -6,25 eV / LUMO : -2,79 eV) a le caractère le plus accepteur avec ses deux fragments pyridoindoles. Les matrices **B2** (HOMO : -6,09 eV / LUMO : -2,58 eV) et **F2** (HOMO : -6,05 eV / LUMO : -2,57 eV) sont à l'inverse enrichies par la présence d'unités carbazoles.

Pour les matrices (**C2-E2**)<sup>43</sup> (figure 18), le niveau de la LUMO est presque invariant car fixé par le pyridoindole, alors que la HOMO va varier avec le caractère donneur de l'hétéroatome (**C2** [N] HOMO : -5,75 eV / **D2** [S] HOMO : -6,06 eV / **E2** [O] HOMO : -6,08 eV). Le niveau de l' $E_T$  de toutes ces matrices est proche de 2,75 eV du fait des ruptures de conjugaison induites par les atomes d'azote et par les liens *méta*. Ces matrices conduisent aux PhOLEDs les plus performantes avec des EQE allant de 22 % à 30 %.

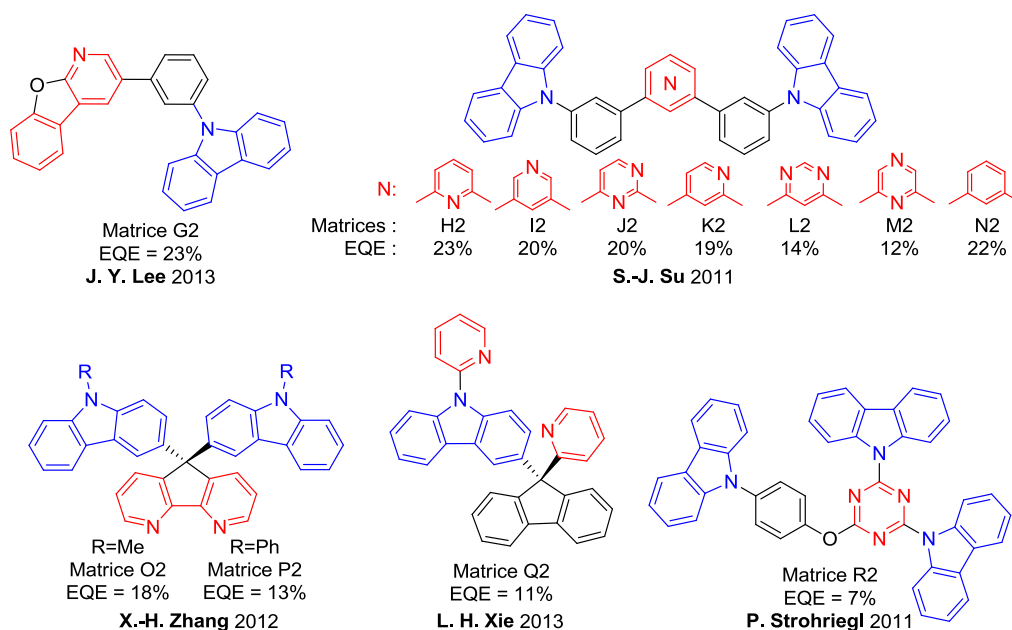


Figure 19. Matrices ambipolaire de type azine<sup>45-49</sup>

Dans la littérature, il existe beaucoup d'exemples de matrices incluant des unités azines, ce sont des groupements plus électrodéficients que les pyridoindoles et avec un  $E_T$  plus élevé que leurs hydrocarbures correspondants. Dans les matrices **G2**<sup>45</sup> et (**H2-N2**)<sup>46</sup>, les azines sont incluses dans un ter-aryle substitué par des unités carbazoles (figure 19), ces matrices ont donc une affinité similaire pour les trous (HOMO : -6,1/-6,2 eV). La LUMO va par contre dépendre de l'azine utilisée, les pyridines **H2**, **I2** et **K2** ont des LUMO autour de -2,6/-2,7 eV, les pyrimidines et pyrazines **J2**, **L2** et **M2** autour de -3,0/-3,1 eV, et seule **G2** à une LUMO à -2,5 eV à cause de l'oxygène donneur en alpha de la pyridine. Les  $E_T$  sont aussi dépendants de la nature du cycle central, les pyridines ayant les plus hauts  $E_T$  et les pyrimidines les plus bas.

Les matrices (**O2-P2**)<sup>47</sup> et **Q2**<sup>48</sup> sont constituées de deux pyridines et de carbazoles liés par la position 3 (figure 19), dans **O2** et **P2** les deux pyridines sont liées pour former un 4,5-diazafluorène. Cette différence a une grande importance dans les propriétés la LUMO qui est de -2,78 eV pour **O2** et **P2** et de seulement -2,33 eV pour **Q2**, l' $E_T$  reste par contre inchangé autour de 2,83 eV pour ces trois matrices. La matrice **R2**<sup>49</sup> fait partie des rares matrices à utiliser une triazine (figure 19), mais la présence des trois carbazoles liés par l'azote pour un seul attracteur donne un caractère donneur à la matrice (HOMO : -5,48 eV / LUMO : -2,20 eV). Dans cette série, les performances vont de 7 % à 23 %, les matrices les plus efficaces étant celles avec des systèmes  $\pi$  étendus.

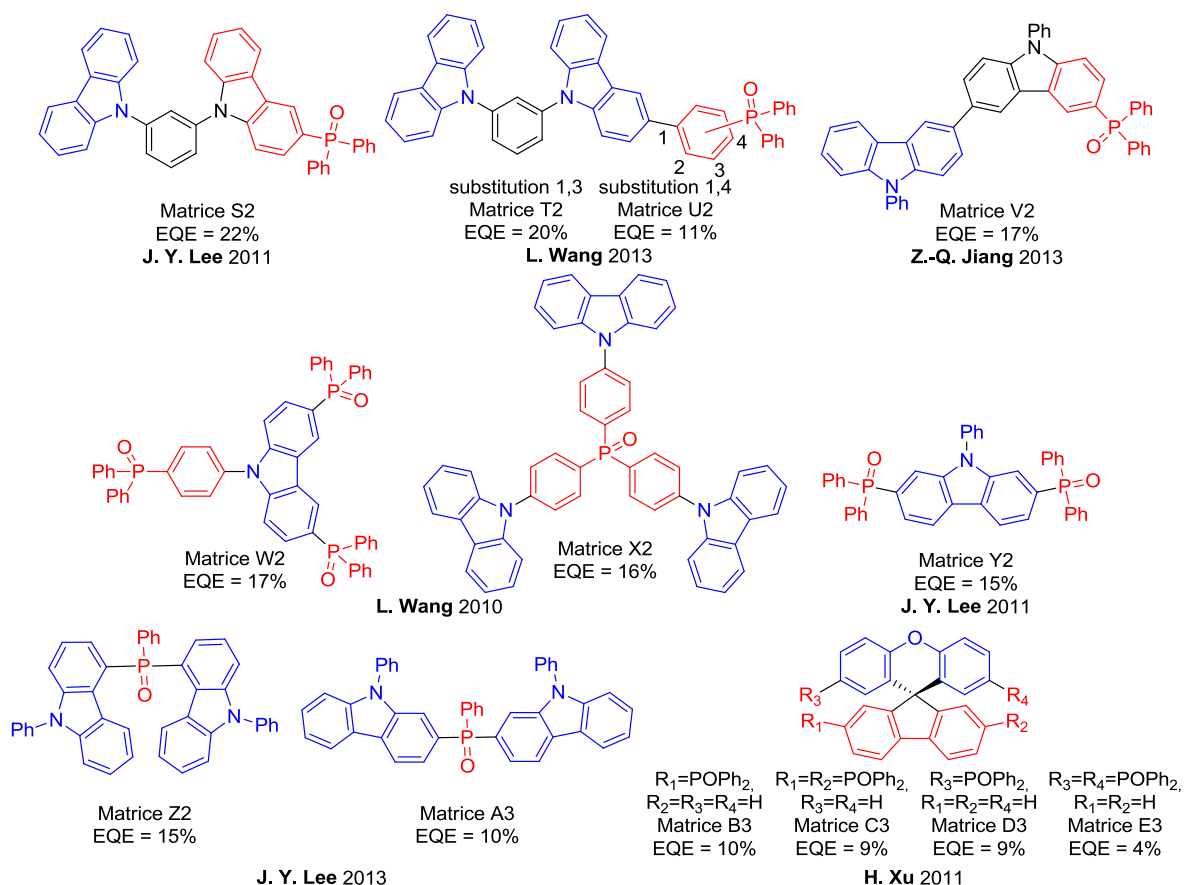


Figure 20. Matrices ambipolaires à groupement(s) oxydes de phosphine<sup>50-56</sup>

Comme précédemment pour la partie "matrices acceptrices", les molécules ambipolaires à groupements oxydes de phosphine sont les plus étudiées du fait de leur facilité de synthèse et de leur forte affinité électronique. Les matrices **S2**<sup>50</sup>, (**T2-U2**),<sup>51</sup> et **V2**<sup>52</sup> sont constituées de deux unités carbazoles et d'une fonction  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  (figure 20), dans **S2** (HOMO : -6,1 eV / LUMO : -2,6 eV) et **V2** (HOMO : -5,8 eV / LUMO : -2,5 eV) le fait de connecter directement l'accepteur sur un carbazole rend le système accepteur et abaisse la LUMO. L'ajout d'un phényle, dans **T2** (HOMO : -5,7 eV / LUMO : -2,4 eV) et **U2** (HOMO : -5,7 eV / LUMO : -2,2 eV) sépare le donneur de l'accepteur, ce qui enrichi plus le système avec la présence des deux carbazoles. Dans **U2** le fait d'avoir l'oxyde de phosphine conjugué avec l'azote du carbazole, va augmenter la densité électronique de l'accepteur, ce système possède donc la LUMO la plus haute. Etant composé uniquement de carbazoles, **S2** possède un  $E_T$  de 3,0 eV, **T2** et **V2** sont des dérivés de *m*-terphényles et ont donc des  $E_T$  autour de 2,75 eV. Enfin, dans le composé **U2**, l'oxyde de phosphine est en position *para* et augmente la conjugaison, diminuant l' $E_T$  à 2,68 eV.

Dans les matrices (**W2-X2**),<sup>53</sup> **Y2**,<sup>54</sup> et (**Z2-A3**),<sup>55</sup> les auteurs ont fait varier le ratio entre le nombre de groupements donneurs et le nombre de groupements accepteurs

(figure 20). Ainsi **W2** (HOMO : -6,3 eV / LUMO : -2,7 eV) et **Y2** (HOMO : -6,3 eV / LUMO : -3,0 eV) ont respectivement 3 et 2 groupements  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  pour une unité carbazole, ils sont donc globalement accepteurs. **Z2** (HOMO : -5,9 eV / LUMO : -2,5 eV) et **A3** (HOMO : -6,0 eV / LUMO : -2,6 eV) occupent une position intermédiaire avec deux groupements donneurs pour un groupement accepteur. Enfin, **X2** (HOMO : -5,3 eV / LUMO : -1,7 eV) a totalement perdu son caractère accepteur (LUMO trop haute) du fait de la présence de trois carbazoles donneurs pour une seule fonction  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  attractrice. Ces 5 matrices ont des  $E_T$  élevés vers 2,9/3,0 eV, seul **Y2** avec ses deux phosphines en position 2,7 du carbazole possède un  $E_T$  légèrement inférieur à 2,8 eV.

En 2011, l'équipe de Xu a réalisé une étude sur l'introduction d'oxydes de phosphines sur le spiroxanthène-fluorène (SXF) dans les matrices (**B3-E3**)<sup>56</sup> (figure 20). Le SXF est une molécule légèrement ambipolaire avec un faible donneur: le xanthène et un faible accepteur: le fluorène. Il y a donc deux tendances, les calculs ont montré que dans le cas de **B3** et **C3**, l'introduction d'un accepteur sur le fluorène diminuait la LUMO sans toucher à la HOMO et donc diminuait le gap. Et à l'inverse, l'introduction de l'accepteur sur le xanthène dans **D3** et **E3** diminuait seulement la HOMO et augmentait ainsi le gap. Les  $E_T$  ont été mesurés vers 2,85 eV pour **D3** et **E3**, le triplet étant porté par le fluorène. Ils diminuent entre **B3** ( $E_T$  : 2,78 eV) et **C3** ( $E_T$  : 2,70 eV) du fait de l'augmentation de conjugaison sur le fluorène.

Les dispositifs préparés à partir de ces matrices ambipolaires à groupement(s) oxyde de phosphine ont des efficacités variant de 4 % à 22 %. On peut noter que les matrices n'incluant pas de fort transporteur de trous type carbazole **B3-E3** (dérivés SXF) sont les moins performantes. Alors que la meilleure performance est rapportée pour la matrice **S2** comportant deux carbazoles liés par l'azote en *méta* d'un phényle et d'un groupement  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$  substituant en position 3 l'un des carbazoles.

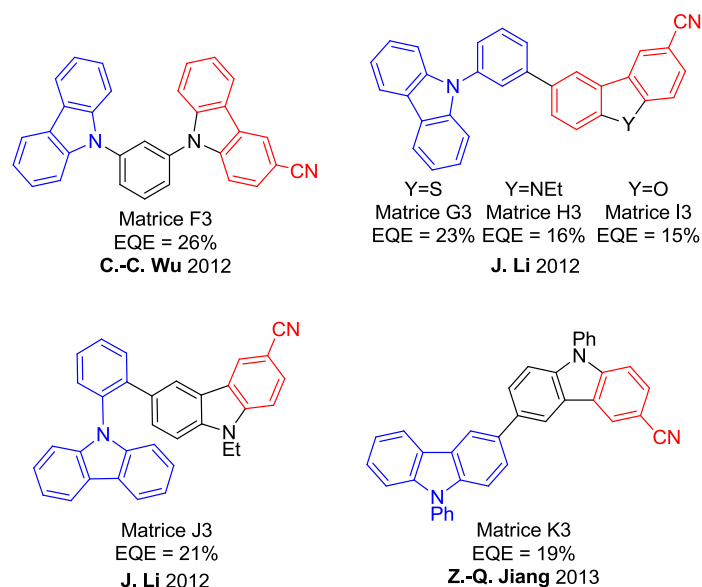


Figure 21. Matrices ambipolaire à fonction nitrile<sup>52,57,58</sup>

Les fonctions nitriles sont plus rarement utilisées, elles font pourtant partie des substituants les plus électroattracteurs mais peuvent augmenter le chemin de conjugaison à travers la triple liaison. C'est pourquoi dans les matrices présentées figure 21 la fonction nitrile est toujours placée en position *mé*ta du système  $\pi$ , afin de limiter l'augmentation de conjugaison. Les matrices **F3**<sup>57</sup>, **J3**<sup>58</sup> et **K3**<sup>52</sup> sont constituées de 2 unités carbazoles pontées par les 2 atomes d'azote (**F3**); un atome d'azote et la position 3 du carbazole (**I3**); ou directement liés en position 3 des deux carbazoles (**K3**), et possédant toutes des groupements cyano en position 3 (**F3**) ou 6 (**I3** et **K3**) d'un des deux carbazoles (figure 21). Ces trois matrices ont des propriétés similaires avec leur HOMO vers -5,6/-5,8 eV et leur LUMO vers -2,2/-2,4 eV. La principale différence se fait au niveau de l' $E_T$  qui est de 3,0 eV pour **F3** (carbazole), 2,82 eV pour **J3** qui est un *m*-terphényle dans lequel le dernier cycle est "twisté" à cause de la présence du carbazole, et de 2,75 eV pour **K3** qui est un dérivé de *m-m*-quaterphényle.

Une observation similaire est faite pour les matrices (**G3-I3**)<sup>58</sup>, qui ne varient que d'un hétéroatome (figure 21). Leurs niveaux énergétiques sont étonnamment identiques (HOMO : -5,6 eV / LUMO : -2,20 eV), et seul l' $E_T$  va changer avec l'hétéroatome (**H3** [N]  $E_T$  : -2,82 eV / **G3** [S]  $E_T$  : -2,78 eV / **I3** [O]  $E_T$  : -2,78 eV).

Les dispositifs préparés à partir de ces matrices sont assez performants, avec des efficacités allant de 15 % à 26 %.

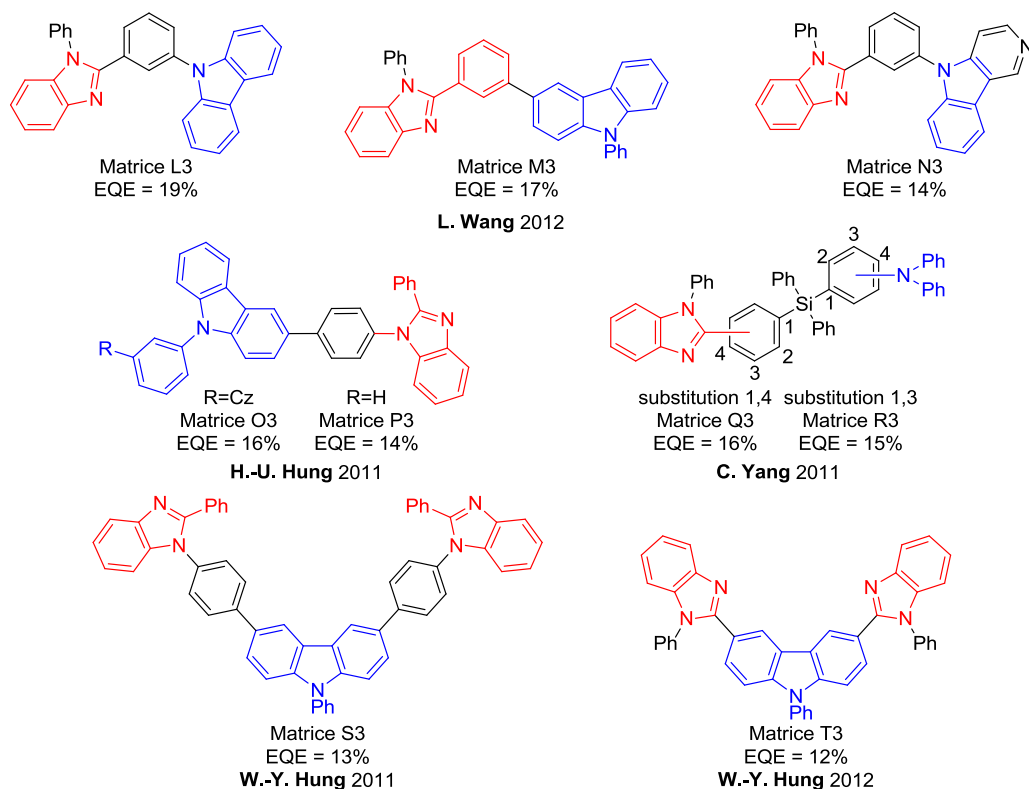


Figure 22. Matrices ambipolaire de type benzimidazole<sup>59-63</sup>

Comparé aux groupements accepteurs précédents, les benzimidazoles sont des attracteurs faibles qui peuvent être substitués soit par le carbone en position 2, soit par l'azote en position 1 pour rompre la conjugaison. La matrice **N3**<sup>59</sup> relie simplement un benzimidazole et un pyridoindole sur un benzène central en position 1,3 (figure 22). Dans cette matrice, la HOMO (-5,8 eV) est portée par l'indole et la LUMO (-2,4 eV) par le benzimidazole. De la même manière pour la matrice **L3**<sup>59</sup> (HOMO : -5,7 eV / LUMO : -2,3 eV), dans laquelle un carbazole a remplacé le pyridoindole de **N3**, la molécule est enrichie en électrons (figure 22). Pour **M3**<sup>59</sup> (HOMO : -5,6 eV / LUMO : -2,4 eV), on ne connecte plus le carbazole par l'azote mais par un atome de carbone, entraînant une augmentation de la conjugaison et une réduction du gap (figure 23). Les matrices **M3** et **P3** sont aussi très ressemblantes, dans la dernière le benzimidazole est cette fois-ci substitué par l'azote (figure 22). Ce changement n'a pas d'effet sur la HOMO qui reste confinée sur le carbazole, au contraire de la LUMO qui se retrouve sur un système moins étendu avec un niveau remontant à -2,2 eV. Enfin l'ajout d'une seconde unité carbazole en position *mé*ta du phényle de premier carbazole conduit à la matrice **O3**<sup>60</sup> (HOMO : -5,8 eV / LUMO : -2,4 eV) dont les niveaux d'énergie sont étonnamment plus bas que ceux de **P3**<sup>60</sup> (HOMO : -5,6 eV / LUMO : -2,2 eV). Du point de vue  $E_T$ , toutes ces matrices ont des niveaux d'énergie similaires autour de 2,7-2,8 eV.

En 2011, le groupe de Yang a étudié deux matrices ambipolaires benzimidazole/diphénylamine dont les parties donneur et accepteur sont séparées par un atome de silicium (**Q3** et **R3**, figure 22).<sup>61</sup> Les données rapportées montrent qu'une substitution différente des groupements n'influe pas sur les propriétés, et semblent indiquer qu'il n'y a pas d'interactions à travers l'atome de silicium. Les matrices **Q3** et **R3** ont donc des HOMO vers -5,3 eV et un  $E_T$  vers 2,7 eV.

Les deux derniers exemples montrent l'influence de la substitution des benzimidazoles, **S3**<sup>62</sup> étant relié par l'azote et **T3**<sup>63</sup> par le carbone (figure 22). Dans **S3** (HOMO : -5,6 eV / LUMO : -2,2 eV), les benzimidazoles sont isolés et la molécule a plutôt un caractère donneur. A l'inverse dans **T3** (HOMO : -5,8 eV / LUMO : -2,5 eV), les benzimidazoles sont conjugués avec le système  $\pi$  central et il en résulte une matrice avec une basse LUMO. La matrice **S3** comprenant deux unités phényles supplémentaires possède un  $E_T$  est légèrement inférieur à **T3** (**S3**  $E_T$  : 2,71 eV / **T3**  $E_T$  : 2,75 eV).

Les PhOLEDs préparées à partir de ces matrices ont des performances similaires allant de 14 % à 19 % d'EQE.

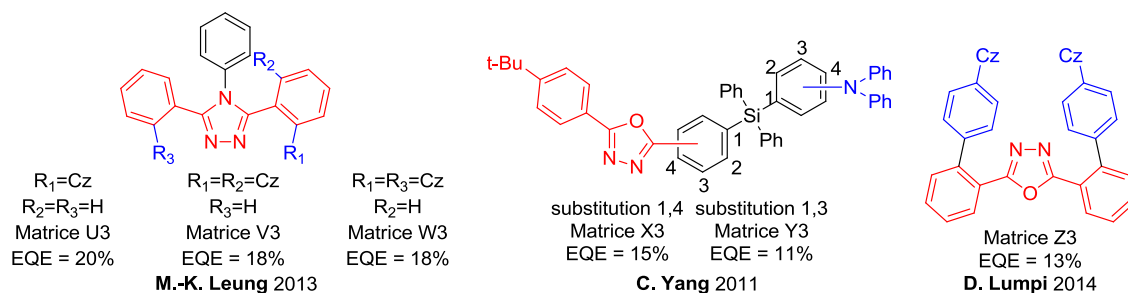


Figure 23. Matrices ambipolaires de type azole<sup>41,61,64</sup>

Comme les benzimidazoles, les 4H-1,2,4-triazoles et les 1,3,4-oxadiazoles sont des accepteurs faibles, ils sont par contre toujours substitués par les atomes de carbone (et non par les hétéroatomes). En 2013, le groupe de Leung a développé trois matrices à base de diphenyl-4H-1,2,4-triazole substitués par des groupements carbazoles, liés par l'atome d'azote (figure 24). Ces matrices (**U3-W3**)<sup>41</sup> ont des propriétés électroniques identiques (HOMO : -5,7 eV / LUMO : -2,3 eV /  $E_T$  : 3,1 eV). On peut noter qu'un haut  $E_T$  est maintenu grâce à la rotation des phényles portant les carbazoles, empêchant la planification et donc la conjugaison avec le reste de la molécule.

Les matrices (**X3-Y3**)<sup>61</sup> et **Z3**<sup>64</sup> sont constituées d'un fragment diphenyl-1,3,4-oxadiazole (DPO) et d'une amine comme transporteur de trous (figure 23). Dans **X3** et **Y3**, le donneur et l'accepteur sont séparés par un atome de silicium et n'étant pas en interaction les

matrices présentent ainsi un petit gap (HOMO : -5,3 eV / LUMO : -2,3 eV), l' $E_T$  mesuré est de 2,7 eV et est fixé par l'unité acceptrice. A l'inverse, dans **Z3**, le DPO et les carbazoles sont en faible interaction à cause du lien *ortho*. Dans ce cas, l'accepteur l'emporte sur le donneur et leurs niveaux d'énergie baissent par rapport à **X3/Y3** (HOMO : -5,7 eV / LUMO : -2,5 eV). Dans cette matrice, le fait d'espacer le DPO du carbazole par un phényle ne provoque pas un encombrement suffisant au niveau du lien *ortho*. La conjugaison se fait donc tout le long de la molécule qui possède un  $E_T$  de 2,62 eV à la limite de la compatibilité avec le dopant phosphorescent bleu (Flrpic:  $E_T$  = 2,64 eV).

L'utilisation de ces matrices dans des diodes conduit à des performances qui varient de 11 % à 20 % d'EQE. Étonnamment, la matrice **Z3** ayant un  $E_T$  (2,62 eV) très proche de celui du Flrpic atteint tout de même un EQE de 13%.

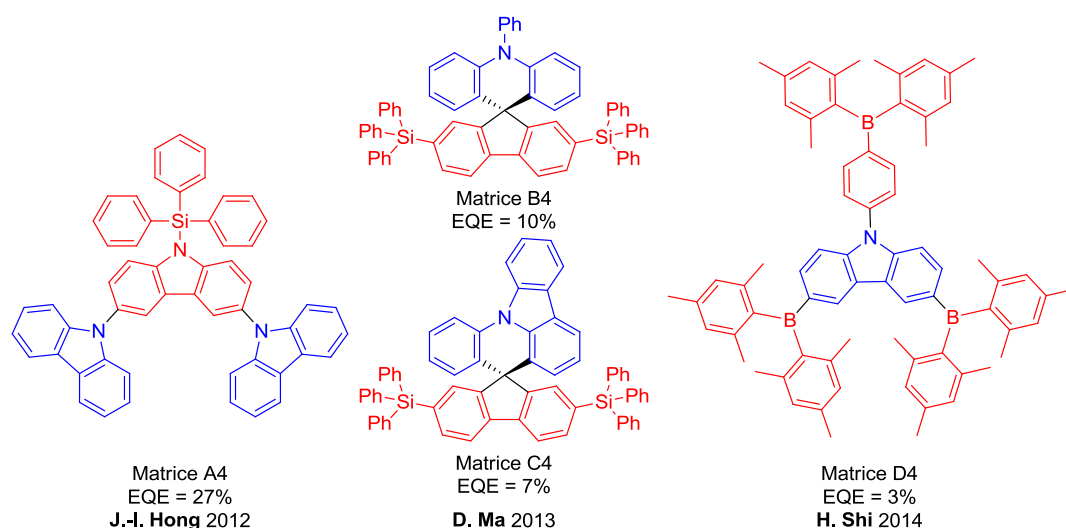


Figure 24. Matrices ambipolaire silane et borane<sup>65-67</sup>

Enfin, il existe également des matrices avec des transporteurs d'électron type silane ou borane. Comme vu précédemment, les silanes sont de bons transporteur d'électrons avec de faibles niveaux d'énergie et un  $E_T$  élevé. Dans la matrice **A4**<sup>65</sup> (HOMO : -5,5 eV / LUMO : -2,3 eV), un silane est directement substitué sur l'atome d'azote d'un carbazole (figure 25), ce qui a pour effet de rendre ce carbazole électrodéficient. L' $E_T$ , de 3,0 eV, est imposé par l'unité carbazole.

Dans les matrices **B4**<sup>66</sup> et **C4**<sup>66</sup>, le donneur (phénylacridine ou indoloacridine) et l'accepteur (disilylfluorène) sont connectés via un pont spiro (figure 24). Ces molécules ont des propriétés similaires, la principale différence se situant au niveau de la HOMO qui est



plus haute pour **B4** (HOMO : -5,3 eV) que pour **C4** (HOMO : -5,6 eV) à cause du caractère donneur de la triphénylamine.

La matrice **D4** fait partie des seules matrices utilisant des boranes qui sont de forts groupement attrapeurs (figure 24).<sup>67</sup> Dans cette matrice, le donneur et les accepteurs sont directement conjugués en position *para*, on observe une neutralisation des deux effets et la matrice à des niveaux d'énergie ni haut, ni bas (HOMO : -5,6 eV / LUMO : -2,4 eV). Enfin, le chemin de conjugaison du carbazole étant légèrement étendu, on observe une baisse de l' $E_T$  par rapport **A4** (2,83 eV et 3,00 eV resp.).

Dans cette série on observe de grandes différences de performances, les PhOLEDs préparées à partir de **A4** étant très performantes (EQE : 27%), moyennement performantes pour **B4/C4** (EQE : 10%-7%) et faibles pour **D4** (EQE : 3%).

Aux vues des résultats présentés ci-dessus on peut voir qu'il est possible de lier la structure de la molécule à ses propriétés. Il est donc possible de prévoir à l'avance les propriétés d'une molécule, soit par des calculs théoriques, soit par l'analyse de molécules similaires. Ainsi avec ces informations, il est possible de concevoir et préparer une molécule qui aura les niveaux d'énergie désirés. Néanmoins, s'il est relativement aisé de prévoir le comportement d'une molécule, c'est au final les propriétés du matériau qui importe. Ainsi il est possible de contrôler le niveau de la HOMO et le niveau de la LUMO d'une matrice, mais il est difficile d'anticiper les mobilités de charges du matériau qui dépendent d'autres paramètres comme par exemple l'arrangement spatial des molécules dans le matériau. De même, le fait d'avoir un haut  $E_T$  ne peut pas à lui seul garantir de bonnes performances du dispositif. Enfin, concernant l'efficacité de la diode, le panel de paramètres qui viennent influencer la mesure est large: les propriétés de la matrice et des autres constituants (HOMO, LUMO,  $E_T$ ), les propriétés des matériaux (empilement, mobilités de charges, indice de réfraction), les propriétés du dispositif (interfaces entre couches, lieu de recombinaison et diffusion des excitons, chemins optiques) et enfin le dispositif de mesure des caractéristiques de la diode (courant électrique, flux lumineux, efficacité lumineuse spectrale). Ainsi bien qu'il soit relativement facile d'établir une relation structure-propriétés, il est difficile d'étendre le raisonnement jusqu'aux performances de la diode.

## B) Structure des dispositifs

Comme nous l'avons vu précédemment la matrice est un élément principal du dispositif, qui va influencer de façon importante la qualité des performances. Cependant, cette modulation des propriétés est relative et de nombreux groupes travaillent sur la préparation de matrices hôtes sans porter d'intérêt à leurs interactions avec les autres couches du dispositif. En effet, le type de matrice va conditionner la structure du dispositif, les autres couches seront alors choisies pour s'adapter au mieux à la couche émissive. Mais à ce niveau, le choix est large, tant sur la nature des couches que sur leur ordre d'empilement ou leur épaisseur. Tous ces paramètres vont influencer les performances de la diode de manière plus ou moins prononcée.

Là encore, en plus des critères standards des molécules utilisées en OLED, il faut prendre en compte le niveau de l'état triplet ( $E_T$ ). Ainsi les couches avoisinantes de l'EML doivent avoir un  $E_T$  supérieur à celui du dopant et si possible à celui de la matrice. Ceci s'avère nécessaire afin de confiner les excitons triplets dans la couche émissive.

### i) Influence de la structure de la diode sur ses performances

L'étude de l'influence de la structure des diodes sur les performances a été faite à partir de différentes données de la littérature utilisant comme couche émissive le mCP (1,3-Bis(N-carbazolyl)benzène) dopé par le FIrpic. Comme montré figure 28, les performances des diodes à base du couple mCP/FIrpic varient de 5% à 18% d'EQE en fonction de la nature des couches intermédiaires entourant l'EML.

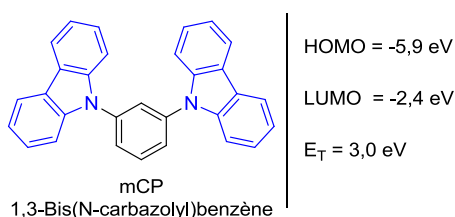
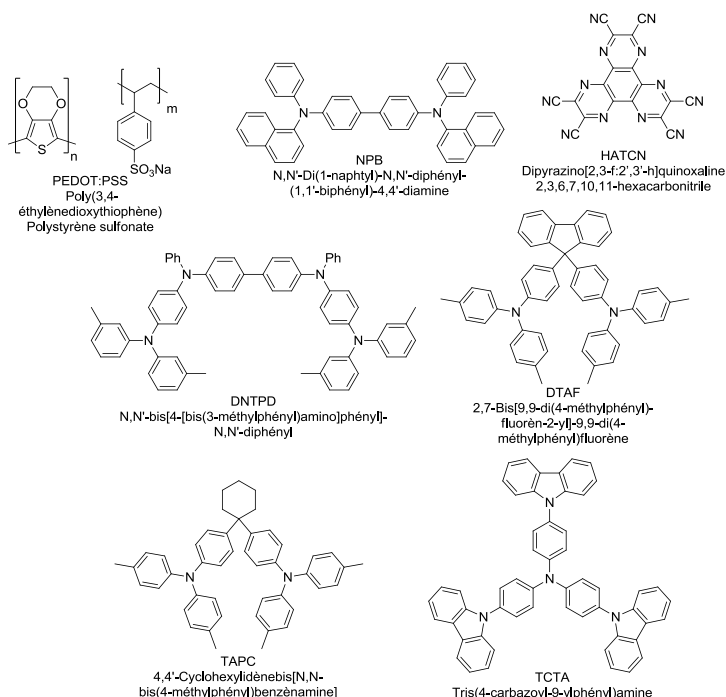


Figure 25. Structure et niveaux énergétique du mCP<sup>65</sup>

Le mCP (figure 25) est une molécule commerciale utilisée principalement en tant que composant de PhOLED. En tant que matrice, il est souvent utilisé comme référence afin de comparer les performances des matrices entre elles. La molécule étant fortement enrichie en électrons par la présence des deux carbazoles, elle est parfois utilisée comme un transporteur

de trous et bloqueur d'électron/triplet notamment dans certains des dispositifs détaillés ci-dessous.

La couche émissive est également constituée de Flrpic qui comme mentionné précédemment fait office de standard dans la communauté des PhOLED bleues. Le taux de dopage dans ces structures est de 8 % ou de 10 % (pourcentage massique), ce qui correspond à une concentration optimale et permet une comparaison entre les différentes architectures.



**Figure 26. Matériaux injecteur/transporteur de trous**

Concernant les couches intermédiaires, les matériaux présentés ci-dessus font partie des plus couramment utilisés dans la littérature. Il y a tout d'abord les injecteurs/transporteur de charges à bas  $E_T$  qui seront introduits au niveau de l'ITO, comme le PEDOT:PSS, le NPB ou le HATCN. Ce dernier exemple est un peu particulier, car en dépit de ses niveaux énergétiques non-usuels (HOMO: -9,9 eV / LUMO: -6,0 eV), il joue le rôle d'injecteur de trous. En effet, le HATCN a la capacité d'oxyder le NPB, la conduction des trous pouvant ainsi se faire via sa LUMO.<sup>68</sup> Il existe également d'autres transporteurs de trous (DNTPD, DTAF, TAPC, TCTA) qui combinent à la fois de bonnes mobilités et un  $E_T$  élevé.

Tableau 1. Niveaux énergétiques des couches transportrices de trous

	DNTPD <sup>30</sup>	DTAF <sup>69</sup>	HATCN <sup>65</sup>	PEDOT: PSS <sup>58</sup>	NPB <sup>47</sup>	TAPC <sup>65</sup>	TCTA <sup>47</sup>
HOMO (eV)	-5,4	-5,2	-9,9	-5,2	-5,4	-5,5	-5,7
LUMO (eV)	-2,1	-1,8	-6,0	-2,2	-2,3	-2,0	-2,3
E <sub>T</sub> (eV)	N/A	2,87	N/A	N/A	2,25	2,9	2,85

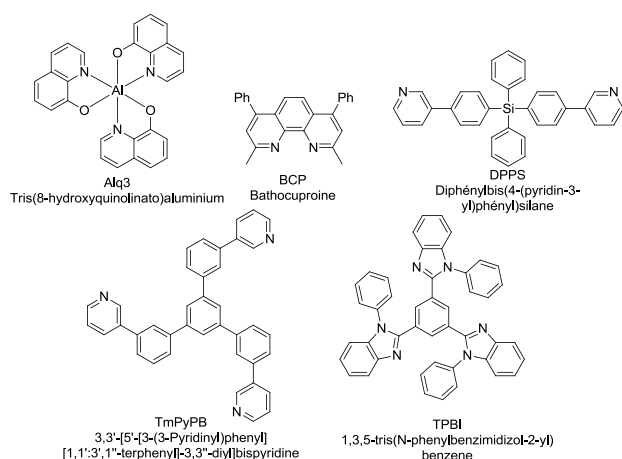


Figure 27. Matériaux injecteur/transporteur d'électrons

Pour les matériaux transporteurs d'électrons, il faut aussi faire la distinction entre les matériaux en fonction de leur  $E_T$ . Ainsi, l'Alq3 et le BCP sont des couches à  $E_T < 2,64$  eV qui ne pourront pas être en contact avec la couche émissive, car ils causeraient une fuite des excitons triplet (par transfert d'énergie de la couche émissive vers la couche adjacente). Du fait de sa très basse LUMO, l'Alq3 est utilisé comme matériau injecteur/transporteur d'électron et est directement au contact de la cathode. Le BCP est un bon transporteur d'électrons et sa LUMO à -2,8 eV sert de niveau intermédiaire entre la couche injectrice et la couches de plus haute LUMO. On trouve également les couches avec des  $E_T$  supérieurs à celui du Irpic (DPPS, TmPyPB, TPBI), qui vont de manière similaire au BCP servir de transporteur d'électrons, mais pourront également confiner les excitons triplet dans la couche émissive.

Tableau 2. Niveaux énergétiques des couches transportrices d'électrons

	Alq3 <sup>30</sup>	BCP <sup>30</sup>	DPPS <sup>70</sup>	TmPyPB <sup>65</sup>	TPBI <sup>47</sup>
HOMO (eV)	-5,8	-6,1	-6,5	-6,7	-6,3
LUMO (eV)	-3,0	-2,8	-2,5	-2,7	-2,8
E <sub>T</sub> (eV)	2,0	2,5	2,9	2,78	2,8

Tous les dispositifs présentés figure 28 reposent sur une architecture similaire. En effet, d'une façon générale on peut voir que les niveaux d'énergie (schématisés par la partie basse (HOMO) et la partie haute (LUMO) du rectangle représentant la couche) sont proches d'une couche à l'autre de l'électrode à l'EML. Cette disposition a pour but de faciliter l'injection des charges, par exemple, dans le dispositif C on peut observer une baisse graduelle du niveau de la HOMO entre le PEDOT:PSS, le TAPC, et le mCP. Ensuite une couche est insérée afin de créer une grande différence d'énergie les niveaux d'énergie de l'EML et ceux de la couche suivante. En effet, toujours dans le dispositif C, il y a une grande différence d'énergie entre la HOMO de l'EML et celle du TAPC afin de bloquer les charges positives dans l'EML. Enfin, certaines couches constituées de molécules à haut E<sub>T</sub>, sont insérées autour de l'EML pour confiner les excitons triplet dans la zone de recombinaison. En effet, les excitons triplet peuvent migrer sur d'assez grandes distances du fait de la longue durée de vie de la phosphorescence. Par exemple dans les dispositifs D et E une couche de 10 nm de DPPS suffit à empêcher la fuite des excitons vers la cathode. D'un point de vue pratique, un nombre limité de matériaux différents peuvent être intégrés dans un dispositif, ainsi certaines couches vont avoir plusieurs rôles (TmPyPB transporteur d'électron/ bloqueur de trous dans les dispositifs C et F ou DTAF transporteur de trous/bloqueur d'électrons dans le dispositif D).

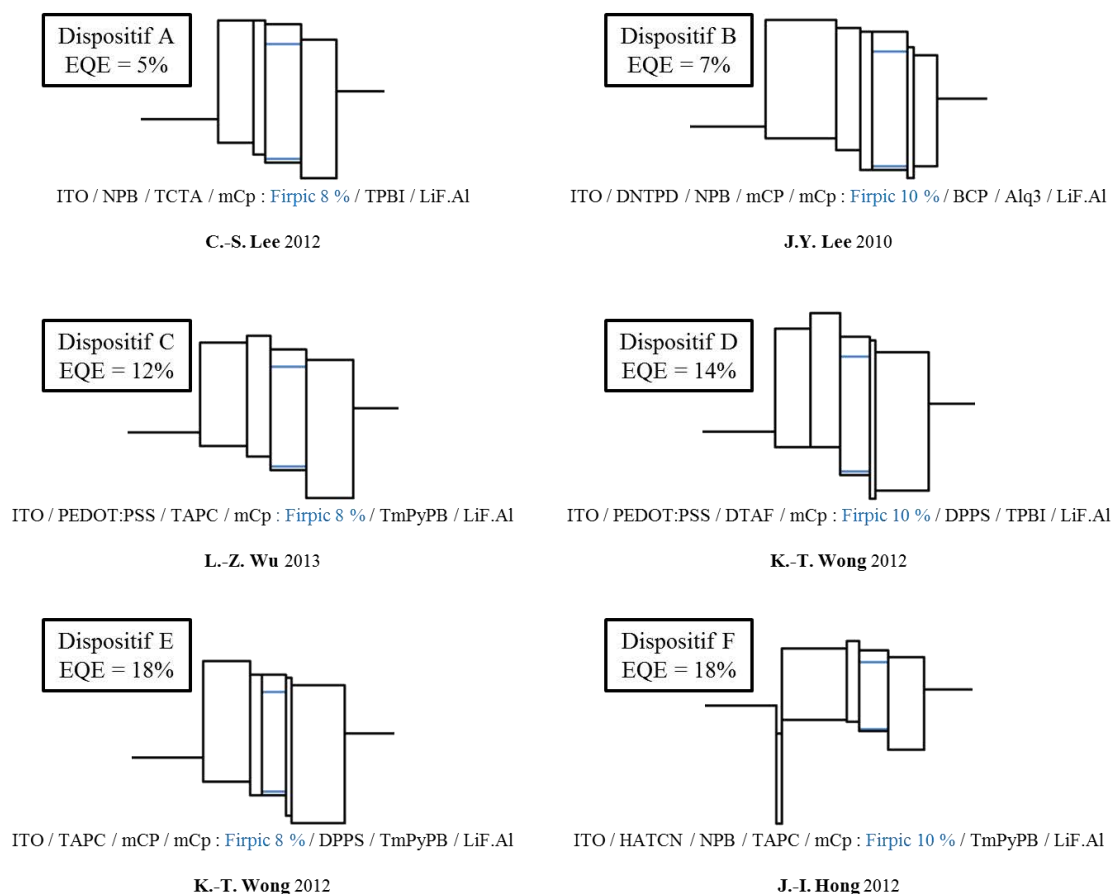


Figure 28. Structure de PhOLEDs à couche émissive mCP : Firpic<sup>30,47,57,58,63,65</sup>

Malgré ces informations, il reste difficile de rationaliser la relation entre la structure et les performances. Ainsi les faibles performances du dispositif A (EQE = 5%) ne sont pas imputables aux matériaux qui le constituent mais plutôt à la combinaison de ces matériaux. Car deux des constituants du dispositif A (NPB et TPBI) sont présents dans des dispositifs beaucoup plus performants (F et D respectivement). De manière similaire, le type de la structure du dispositif ne détermine pas les performances. Par exemple, les dispositifs D et E ont des performances différentes et ont pourtant la même structure : 2 couches injectrices/transportrices de trous, l'EML, un bloqueur de trous/exciton triplet, et un transporteur d'électron. Enfin, même certains défauts de conception dans la structure n'ont pas d'impact direct sur les performances de la diode. Ainsi, dans le dispositif B (EQE = 7%), une fuite des excitons triplet est possible par le BCP ( $E_T = 2.5$  eV) et l'Alq3 ( $E_T = 2.0$  eV). Malgré cela les performances du dispositif B sont supérieures à celles du dispositif A (EQE = 5%) dans lequel les excitons triplet sont bien confinés dans la couche émissive (grâce au TPBI :  $E_T = 2,8$  eV).

En conséquence, bien que la structure du dispositif ait son importance, il est difficile de définir une relation directe entre cette architecture et les performances. De même qu'on ne

peut associer directement la matrice aux performances du dispositif, il en va de même pour les autres matériaux qui le composent. La complémentarité entre les différentes couches ne peut donc pas être prévue à l'avance mais doit être déterminée de façon empirique. Ainsi à l'instar des références de rendement quantique en photoluminescence, le mCP peut servir de point de repère lors de l'élaboration de nouvelles diodes et à apprécier qualitativement les propriétés d'une nouvelle matrice à s'intégrer à une architecture donnée.

## **ii) Structure alternatives**

Du point de vue de la structure, toutes les matrices présentées précédemment étaient intégrés dans des dispositifs similaires. Ceux-ci consistent à introduire une couche émissive, constituée d'une matrice hôte et d'un dopant phosphorescent, dans une architecture multicouche. Nous avons vu que certaines variations étaient possible dans les couches injectrices/transportrices de charges, mais il est également possible d'utiliser des EML différentes du système hôte-dopant classique.

- Systèmes bi-matrices

Il est en effet possible de former une couche émissive composée de deux matrices et d'un dopant. Le principal défaut d'une matrice seule est que la molécule aura un transfert de charges non équilibré, ainsi pour la plupart des molécules la mobilité des trous est supérieure à celles des électrons. Ceci conduit à une accumulation de charges et d'excitons aux interfaces EML, couches transportrices, ce qui favorise l'apparition des phénomènes d'annihilation triplet-triplet et/ou triplet-polaron. Le plus souvent lors de l'utilisation simultanée de deux matrices, l'une est un transporteur de trous (matrice-H) et l'autre est un transporteur d'électrons (matrice-E). Cette première caractéristique permet une recombinaison des excitons au cœur de la couche émissive, les charges ayant des mobilités similaires. De plus, les transporteurs d'électrons étant électrodéficients, ils possèdent une HOMO basse et auront également un rôle de bloqueur de trous, et inversement pour les transporteurs de trous. Ces différents aspects peuvent ensuite conduire à une augmentation des performances de la diode.

Par exemple en 2010, le groupe de Chu a rapporté une étude sur la préparation de diodes phosphorescentes à couche émissive bimatrice, leurs travaux portant sur la variation de la matrice transportrice de trous ainsi que du ratio matrice-H / matrice-E.<sup>71</sup>

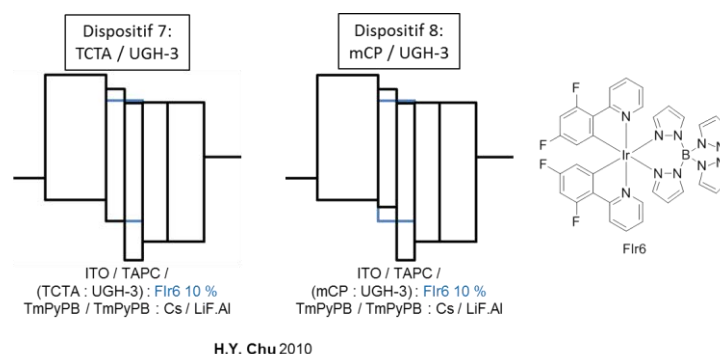


Figure 29. Dispositifs à EML bimatrice<sup>71</sup>

Les dispositifs étudiés utilisent des matériaux présentés précédemment avec le Bis(2,4-difluorophenylpyridinato)tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium(III) (Ir6)<sup>72</sup> comme dopant phosphorescent bleu (figure 29). C'est un complexe très similaire au FIrpic, leurs structure ne diffèrent que par la substitution du picolinate par le tetrakis(1-pyrazolyl)borate. Le Ir6 possède une émission faiblement décalée vers le bleu et un  $E_T$  de 2,71 eV soit 0,7 eV de plus que son analogue. Deux dispositifs ont été préparés ne variant que par la nature de la couche émissive un mélange TCTA (Tris(4-carbazoyl-9-ylphényl)amine, figure 26)/UGH-3 (1,3-Bis(triphénylsilyl)benzène, G1 figure 16) pour le dispositif 7 et un mélange mCP (1,3-Bis(N-carbazoyl)benzène, figure 25)/UGH-3 pour le dispositif 8. L'étude a été réalisée en partant d'une diode à matrice 100 % UGH-3 et en augmentant le ratio de matrice-H (TCTA ou mCP). Dans la figure 30, on peut voir que l'efficacité est minimale dans le cas UGH-3 100% et augmente lorsque l'on rajoute une portion de matrice-H. Ce phénomène est expliqué par le fait que la matrice-E conduit préférentiellement des électrons, les excitons se forment donc à l'interface TAPC/EML ce qui ouvre la possibilité aux annihilations triplet-triplet/polaron. L'ajout d'un transporteur de trous va recentrer la zone de recombinaison au centre de l'EML, et on observe donc une augmentation des performances.

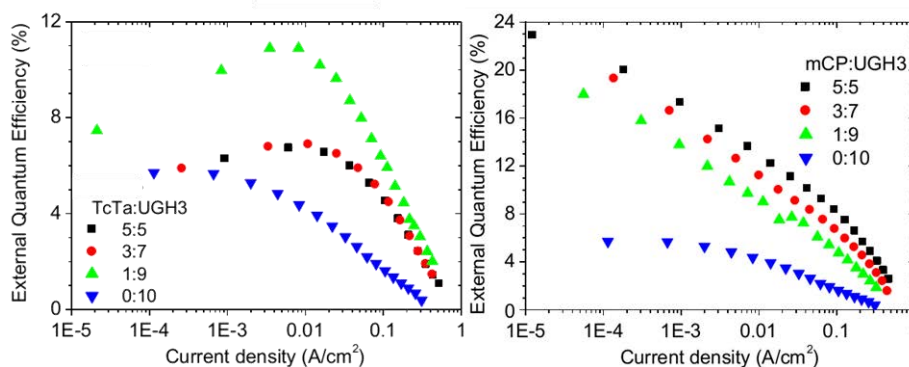


Figure 30. Performances du dispositif 7 (gauche) et du dispositif 8 (à gauche) à EML bimatrice (EQE en fonction de la densité de courant, les figures sont tirées de la littérature)<sup>71</sup>



On peut également remarquer que les deux systèmes se comportent différemment, le dispositif 8 étant plus performant avec une efficacité maximale lorsque les deux matrices sont en proportions égales. Le dispositif 7 se comporte de façon différente du fait de la mauvaise encapsulation des niveaux d'énergie du dopant par le TCTA. Donc avec l'augmentation du TCTA, on observera un décalage de la zone de recombinaison, mais étant un mauvais hôte une partie des états excités seront perdus en fluorescence. Ce qui fait que la proportion optimale est de 10 % de TCTA, avec des performances qui diminuent de moitié par rapport au dispositif 8.

Pour conclure malgré la particularité du TCTA, l'ajout d'une matrice aux propriétés complémentaires permet d'augmenter les performances de la diode. Ainsi dans ce cas il est possible de passer de 5,7 % d'EQE en matrice-E à 22,9 % avec un équilibre matrice-H/matrice-E.

- Systèmes bi-couches

A partir de cette architecture, une simplification du dispositif est envisageable. Ainsi plutôt que d'utiliser un transporteur de charge et une matrice associée, il est possible de n'utiliser qu'un seul matériau et donc avoir un dispositif bi-couche composé d'un transporteur de trous et d'un transporteur d'électrons. De façon pratique les couches organiques sont déposées en 4 étapes: la matrice-H en premier, puis une codéposition de matrice-H et de dopant, ensuite codéposition de matrice-E et de dopant et enfin la matrice-E seule. L'intérêt de limiter le nombre des composants est de faciliter la mise en forme et donc le coût de fabrication de la diode. Et d'un point de vue fondamental cette simplification permet de mieux appréhender les phénomènes qui se produisent au sein de la diode en limitant les paramètres qui viennent influencer l'émission.

En 2012, l'équipe de Ma a réalisé une étude sur des PhOLED bi-couches composées de TCTA et de TmPyPB (3,3'-[5'-[3-(3-Pyridinyl)phényl][1,1':3',1''-terphényl]-3,3''-diyl]bispyridine, figure 31). Dans cet article, les auteurs comparent 3 dispositifs bi-couches dont l'EML est composée des deux matrices, de TCTA seul ou de TPBI seul <sup>73</sup>.

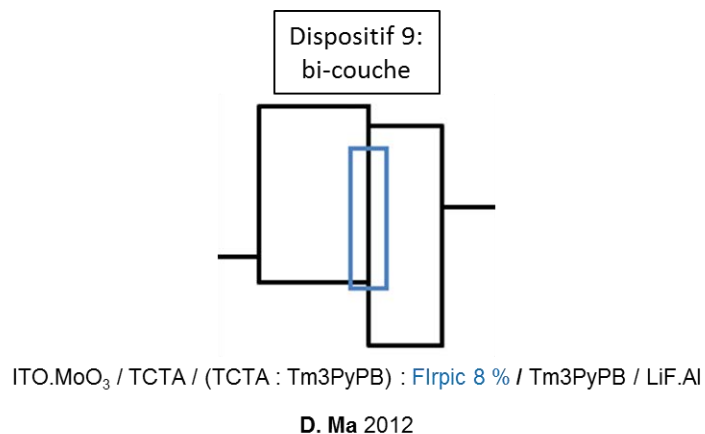


Figure 31. Dispositif bi-couche

Leurs résultats ont montré que le système le plus efficace était celui avec une EML bimatrice (33% TCTA, 66% TmPyPb) avec 20,4 % d'EQE, ensuite celui avec la matrice-H avec 18,6 % d'EQE et enfin le dispositif utilisant la matrice-E avec 17,7 % ce dispositif présente une forte instabilité lors de l'augmentation de la densité de courant. Des mesures de temps de vie sur des films coévaporés ont montré que le temps de vie de l'émission du Firpic était plus long dans le cas de la bimatrice. Les auteurs en ont conclu que la neutralisation des états excités était réduite dans le cas de la bimatrice. Ces résultats montrent qu'il est possible, malgré la disparition des couches injectrices, de conserver de bonnes performances grâce à un système qui limite le nombre d'interfaces dans le dispositif.

- Système mono-couche

Enfin il est également possible de réduire le dispositif à une seule couche organique, dans ce cas la matrice doit avoir à la fois des propriétés de transport de trous et d'électrons. C'est ce qu'a fait le groupe de K.-T. Wong en 2011, en développant une matrice ambipolaire, le POCz3 (figure 32) dopée au Firpic et en optimisant le dispositif monocouche <sup>74</sup>.

Une première étude a été menée pour évaluer l'épaisseur idéale de la couche émissive, trois dispositifs ont donc été testés avec des épaisseurs de 70 nm, 80 nm et 90 nm (dispositif 10, figure 32). Ce changement influait principalement sur la tension de seuil qui augmente avec la longueur du dispositif (d'environ 10 V à 13 V). L'efficacité était très légèrement impactée avec un maximum d'EQE de 7,1% pour le dispositif à 80 nm.

Dans un second temps, les auteurs ont regardé l'influence d'une pré-couche afin d'exclure toute diffusion d'excitons dans le PEDOT:PSS. Des couches de 3 nm et 5 nm de POCz3 ont donc été ajoutées au dispositif optimisé avec 80 nm d'EML (dispositif 11, figure

32). Il en résulte un très faible impact sur les performances, le dispositif ayant la pré-couche de 3 nm étant le plus performant avec 7,7% d'EQE.

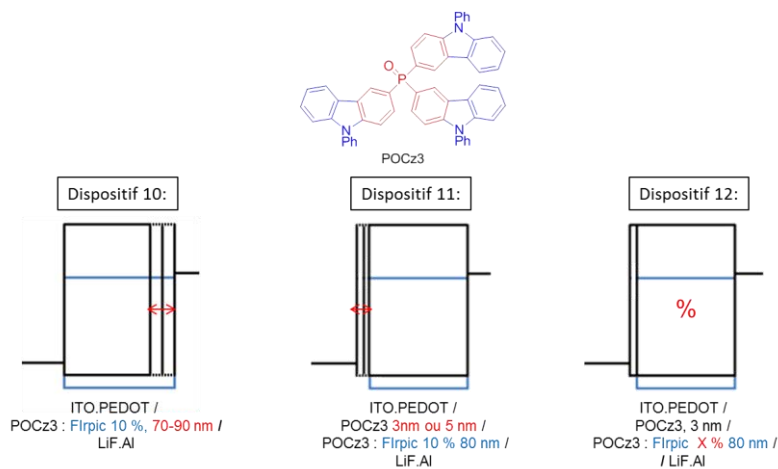


Figure 32. Dispositifs monocouches à matrice POCz3

Enfin, l'influence du taux de dopage a été investiguée (de 10 % à 25 %) en utilisant le dispositif optimisé, soit avec une pré-couche de 3 nm de POCz3 et une EML de 80 nm (dispositif 12, figure 32). L'EQE augmentait jusqu'à 20 % de dopage puis diminuait, à cause de l'augmentation des phénomènes d'annihilation. Le dispositif complètement optimisé atteignait des performances de 9% d'EQE. un dernier dispositif tri-couches a été préparé afin de tester la matrice en PhOLED multicouche, le dispositif est donc 1,5 fois plus performant (EQE : 14 %).

En 2014, le groupe de L.-S. Liao a également préparé une matrice ambipolaire (**26PyzCz**) et l'a intégrée dans trois dispositifs monocouches : une OLED dopée avec un émetteur fluorescent bleu (**DSA-Ph**), et deux PhOLED dopées avec des dopants vert (**Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)**) et orange (**PO-01**) (figure 33).

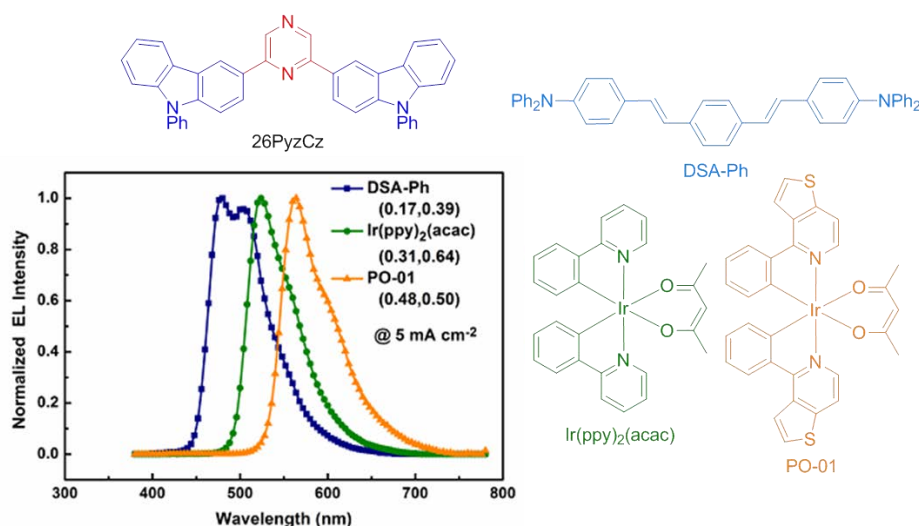


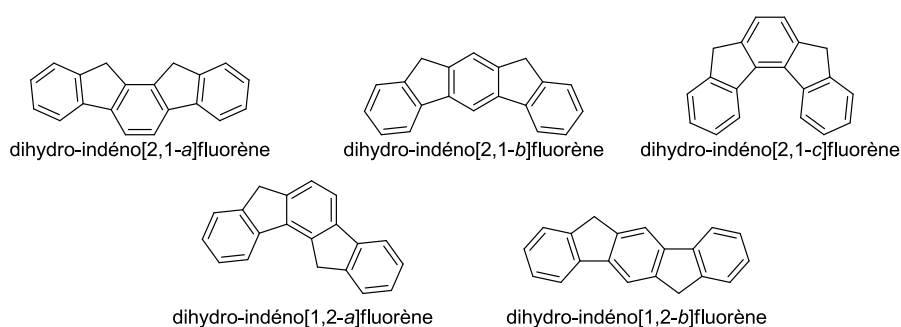
Figure 33. Matériaux émetteurs de bleu, vert et orange, le graphique représente les spectres d'électroluminescence des OLEDs monocouches en fonction de la longueur d'onde (tiré de la littérature)<sup>75</sup>.

Le dopant vert Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) est un complexe dérivé de l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, ces deux complexes ayant des propriétés quasi-identiques. Le complexe PO-01 est une variation du complexe précédent dans laquelle un thiophène est fusionné à la pyridine. Cet élargissement du système  $\pi$  diminue le gap HOMO-LUMO et provoque un décalage bathochrome de l'émission, dans l'orange. Ces trois dispositifs ont ensuite été rassemblés pour former une OLED monocouche blanche dopée avec des matériaux fluorescents et phosphorescents. L'émission de ce dispositif n'est pas parfaitement centrée sur le blanc mais légèrement décalé vers le rouge. Cependant les performances sont relativement hautes avec une efficacité lumineuse de 10,4 lm/W, étant l'un des rares exemples de WOLED monocouche contenant des matériaux phosphorescents.

Bien que ces résultats soient encourageant, on peut voir que ce domaine des dispositifs mono/bi-couches a encore une grande marge d'évolution. A l'inverse, les dispositifs multicouches s'approchent des limites théoriques d'efficacité et de plus en plus d'articles rapportent un IQE approchant les 100%<sup>76-80</sup>. Cette étape indique un changement dans l'approche à adopter pour réaliser des OLEDs. Il n'est en effet plus pertinent de rechercher de nouveaux matériaux alors que certains permettent déjà d'atteindre cette limite théorique. La recherche dans ce domaine passera donc par d'autre moyen d'optimisation ou s'orientera vers des dispositifs différents comme ceux présentés ci-dessus.

### III) Revue 2 : Synthèse de dérivés d'indénofluorènes

Les indénofluorènes sont des terphényles pontés qui font partie plus généralement de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Ces composés, étudiés depuis le 19<sup>e</sup> siècle ont fait l'objet de nombreuses recherches comme par exemples sur les concepts d'aromaticité ou de réactivité chimique.<sup>81-83</sup> Cependant, ces composés ont été utilisés comme matériaux actifs en électronique organique qu'à partir des années 2000, on les retrouve ainsi dans les OLEDs, les transistors organiques à effet de champ (OFET) et les cellules organiques photovoltaïques (OPV).<sup>84,85</sup>



**Figure 34. Structure des 5 isomères dihydroindénofluorène (DHIF).**

Les dérivés indénofluorènes sont composés de 5 cycles, trois cycles à six carbones et deux cycles à cinq, fusionnés deux à deux. Il y a cinq isomères d'indénofluorène qui peuvent être classés en fonction du terphényle qui les compose, ainsi les isomères [2,1-*a*] et [1,2-*b*] sont dérivés du terphényle *para*, les isomères [2,1-*b*] et [1,2-*a*] du terphényle *mé*ta, et l'isomère [2,1-*c*] du terphényle *ortho*. Ils peuvent également être répartis en deux catégories en fonction de l'agencement des ponts. Il existe deux géométries, la géométrie "syn" possédant les ponts méthylène du même côté (donc symétrie C<sub>2v</sub>) c'est-à-dire les composés [2,1-], et la géométrie "anti" avec un pont de chaque côté du terphényle (symétrie D<sub>2h</sub> pour l'isomère *para* et C<sub>s</sub> pour l'isomère *mé*ta) c'est-à-dire les composés [1,2-] (figure 34).

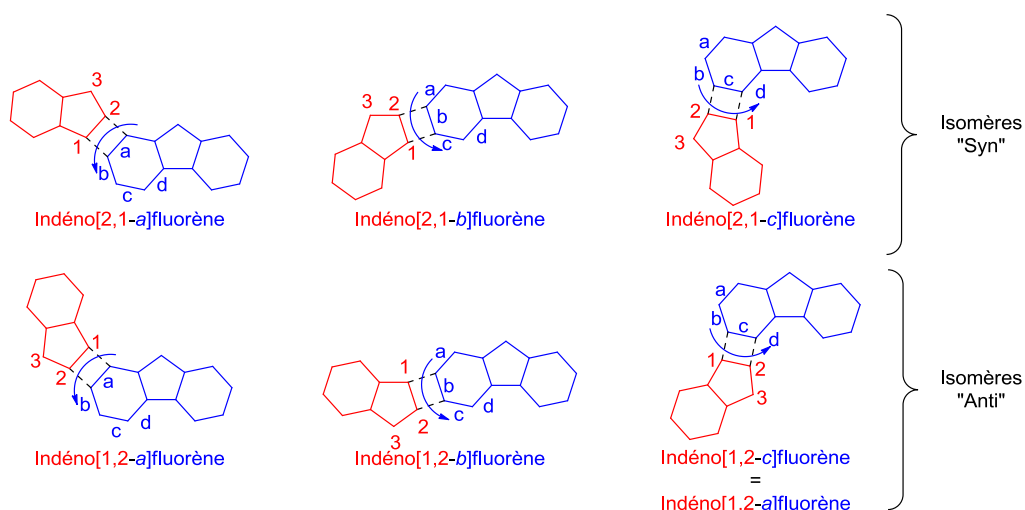


Figure 35. Nomenclature des isomères d'indénofluorènes

Du point de vue nomenclature, le nom de ces dérivés vient de celui du 1H-indène et du 9H-fluorène possédant chacun un carbone  $sp^3$ , explicité par la présence du préfixe H (hydro). Le composé issu de la fusion s'appelle donc un dihydroindénofluorène (DHIF), et possède deux carbones hybridés  $sp^3$  et forme un système  $\pi$  à 18 électrons. Ces systèmes sont donc aromatiques car ils valident les conditions de la règle de Hückel et notamment ils possèdent  $4n + 2$  électrons délocalisables. Cette famille ne doit pas être confondue avec celle des indénofluorènes (IF) dont tous les carbones sont hybridés  $sp^2$ . Ce sont des systèmes à 20 électrons  $\pi$  (anti-aromatique) dont les propriétés, très différentes de celles des DHIF, n'ont été étudiées que plus récemment par les équipes de Haley et Tobe.<sup>86</sup> D'autres composés dérivés du DHIF comme les indénofluorènes diones et les dispiroindénofluorènes ne portent pas la mention "dihydro", celle-ci étant redondante avec la notion de cétone ou de liaison spiro (figure 36).

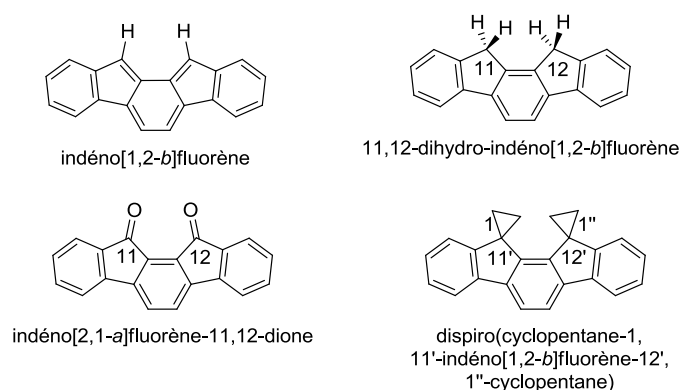


Figure 36. Indénofluorène et dihydroindénofluorène

Cette troisième partie du chapitre est focalisée sur les composés DHIF et dispirofluorène-IF et présente les principales voies d'accès permettant la synthèse de ces

isomères. Ces composés ont dans un premier temps été étudiés pour leur enjeu synthétique entre 1951 et 1975 par le groupe de Deuschel et Chardonnens.<sup>87-105</sup> Dans les 20 dernières années, d'autres molécules, principalement dérivées de l'isomère [1,2-*b*], ont été étudiées pour leurs propriétés de luminescence et leur intégration en OLED.<sup>106-109</sup> Comme dans la suite de cette revue, nous ne discuterons pas des propriétés de ces molécules, nous allons brièvement analyser les propriétés des 11,12-dihydroindéno[2,1-*a*]fluorène<sup>88</sup> et 6,12-dihydroindéno[1,2-*b*]fluorène<sup>87</sup>, dont les propriétés ont été comparées récemment par notre équipe.<sup>110</sup> A noter que les propriétés des autres isomères n'ont pas encore été rapportées, mais les isomères [1,2-*a*], [2,1-*b*], et [2,1-*c*] sont étudiés dans le laboratoire depuis 2011.

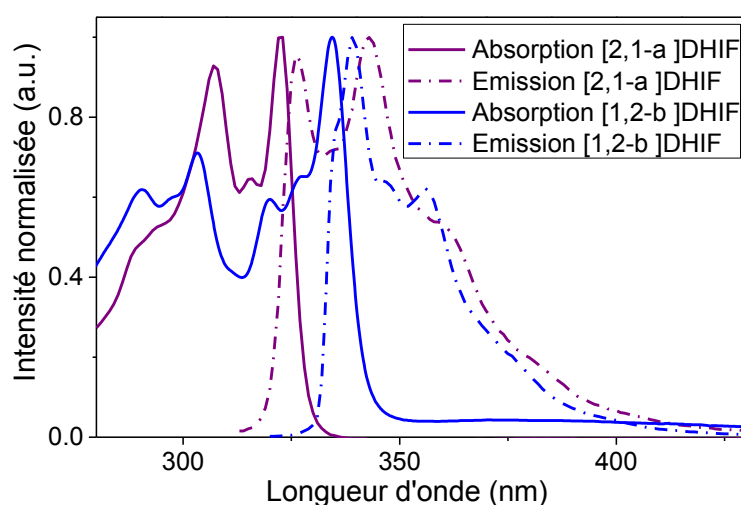


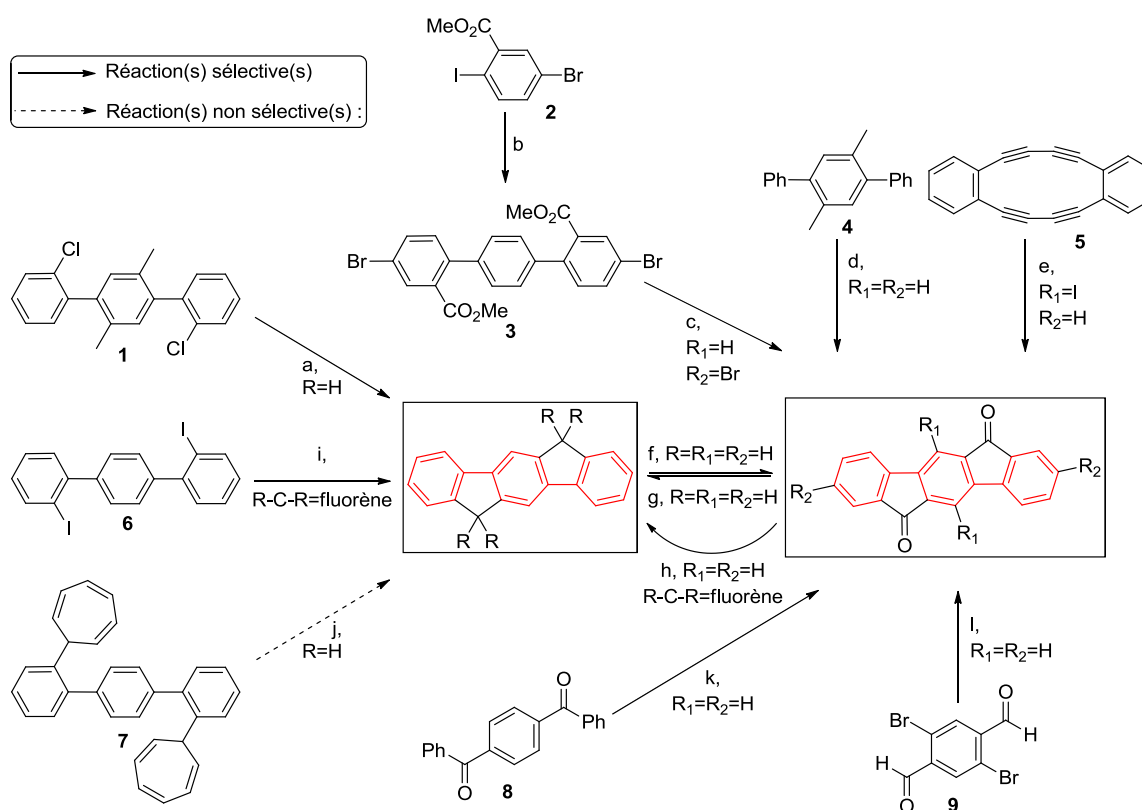
Figure 37. Spectres d'absorption et d'émission, du dihydroindéno[2,1-*a*]fluorène (violet) et du dihydroindéno[1,2-*b*]fluorène (bleu)

Ces deux DHIF *para* absorbent et émettent dans l'UV avec des transitions principales vers 330 nm et un déplacement de Stokes presque nul (figure 37). Seule la déformation du *p*-terphényle dans l'isomère "syn" provoque une plus faible conjugaison ce qui conduit à un gap légèrement supérieur ainsi qu'à une émission décalée de 13 nm vers les basses longueurs d'onde. D'un point de vue électrochimique, les molécules ont des comportements similaires, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont similaires -5,6 eV et -2,0 eV respectivement. On peut également noter que ces deux isomères ont des spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C similaires et que leur différenciation doit se faire par des analyses plus approfondies par RMN 2D.

## A) Dérivés indéno[1,2-*b*]fluorène "*para anti*"

Les dérivés *para* font partie des plus étudiés principalement grâce à leur facilité de synthèse. En effet, les réactions de synthèse des oligophénylènes utilisent souvent la réactivité des halogènes, or l'introduction de ces fonctions se fait majoritairement en position *para*. Cette réactivité a ainsi une influence sur la disponibilité et donc sur le prix des intermédiaires réactionnels (dibromobenzène : 1,4: 14€/100g ; 1,3: 115€/100g ; 1,2: 168€/100g, Alfa Aesar® 07/2014). Ce qui a finalement une influence sur les recherches effectuées, par exemple 72% des publications sur les 5 isomères DHIF concernent les isomères *para* (*para*:77, *méta*:27, *ortho*:3).

De la même manière, l'isomère [1,2-*b*] est de loin le plus étudié (68 références pour le [1,2-*b*]DHIF soit 64% des publications), là encore pour des raisons de synthèse. En effet la formation des ponts sur les dérivés du *p*-terphényle conduira dans la majorité des cas à la formation exclusive de cet isomère.



a) Pd(OAc)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NMP 170°C 92%<sup>111</sup>, b) Pd(PPh)<sub>3</sub>, 1,4-benzène-diacide-boronique, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PhMe, H<sub>2</sub>O reflux 89%<sup>112</sup>, c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 120°C 92%<sup>112</sup>, d) KMnO<sub>4</sub>, pyridine, H<sub>2</sub>O reflux 91% puis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 87%<sup>88</sup>, e) I<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, benzène ta 61%<sup>113</sup>, f) KOH, graphite, air, DMF ta 82%<sup>114</sup>, g) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, KOH, diéthylène glycol 180°C 81%<sup>115</sup>, h) 1-iodobiphényle, n-BuLi, THF -78°C puis HCl, AcOH 100°C 26%<sup>116</sup>, i) n-BuLi, 9-fluorénone, THF -78°C puis HCl, AcOH 100°C 76%<sup>115</sup>, j) Au(I)cat., dichloroéthane 120°C 42% (formation de l'isomère [2,1-*a*])<sup>117</sup>, k) Pd(OAc)<sub>2</sub>, AcOH 10%<sup>118</sup>, l) PhB(OH)<sub>2</sub>, Pd(II)cat., K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PhMe 55°C puis diméthylacétylène 120°C 49%<sup>119</sup>.

Schéma 1. Synthèse des dérivés [1,2-*b*]DHIF



La première approche pour synthétiser un dérivé [1,2-*b*]DHIF a été rapportée en 1951 par Deuschel (voie d, schéma 1).<sup>88</sup> Elle consiste à préparer un diméthyl-terphényle en deux étapes à partir du p-xylène (4), puis d'oxyder les fonctions méthyles en acides carboxyliques et de cycliser cet intermédiaire en milieu acide. Les méthyles étant portés par le cycle central, on forme donc l'indéno[1,2-*b*]fluorène-6,12-dione exclusivement. Parmi les voies similaires, on peut citer les travaux du groupe de Wu (voie a, schéma 1),<sup>111</sup> qui a réalisé une cyclisation pallado-catalysée d'un analogue dichloré (1) du terphényle précédent, permettant d'isoler le 6,12-dihydroindéno[1,2-*b*]fluorène. D'autres réactions tirent profit de la sélectivité de la réaction de cyclisation, ainsi un terphényle diester (3) peut être cyclisé sélectivement en IFdione (voie c, schéma 1).<sup>112</sup> De la même manière, à partir d'un diiodo-terphényle (6) on peut former un difluorénol-terphényle (6') qui peut ensuite être cyclisé sélectivement dans l'acide acétique en dérivé DHIF (voie i, schéma 1).<sup>119</sup>

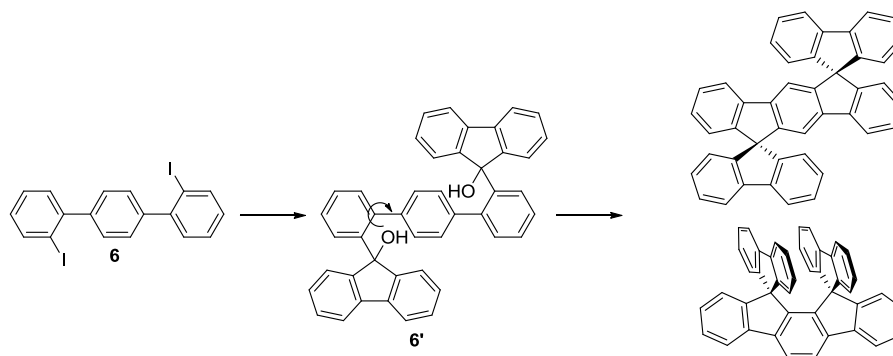


Figure 38. Formation simultanée de deux isomères DHIF par cyclisation d'un difluorénol-terphényle<sup>120</sup>

Le contrôle de la sélectivité de cette réaction a été très étudié ces dernières années dans l'équipe (figure 38).<sup>120</sup> Cependant la sélectivité observée pour le terphényl-difluorénol (6') n'est pas absolue, la cyclisation du terphényle substitué par des groupements cycloheptatriènes (7) conduisant à la formation des deux isomères [1,2-*b*] et [2,1-*a*] (voie j, schéma 1).<sup>117</sup> Cette réaction faisant intervenir des carbènes d'or, forme néanmoins une majorité (80%) d'isomère "anti".

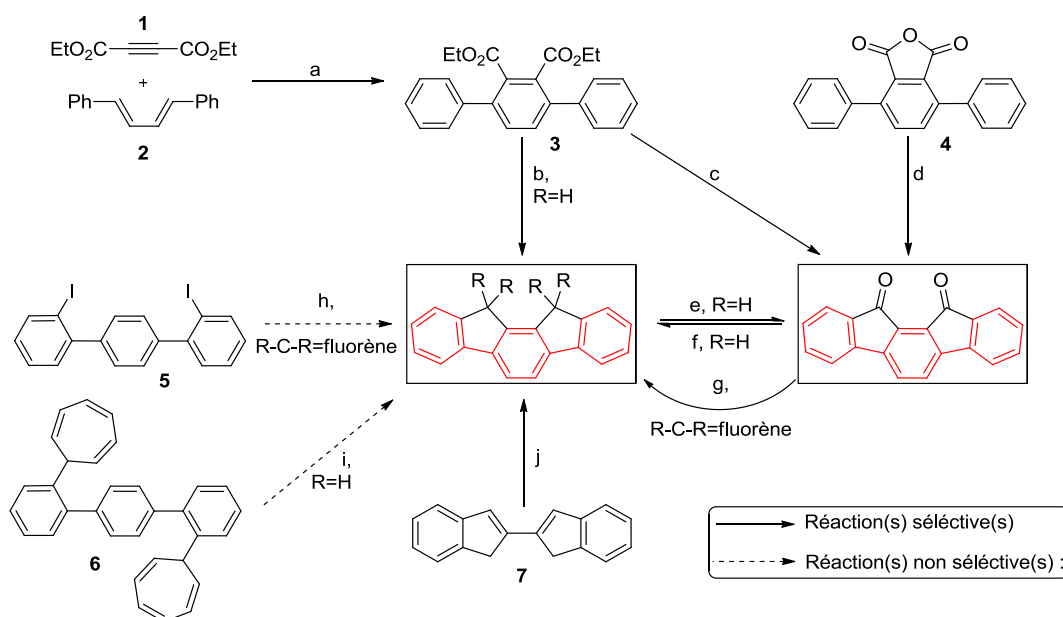
Une approche différente consiste à ne former le corps terphényle que lors de la cyclisation finale, comme l'a rapporté Scherf en 1993 (voie k, schéma 1).<sup>118</sup> Un 1,4-di(phénylméthanone)-benzène (8) est cyclisé via une activation C-H par un complexe de Pd, un seul isomère est isolé alors que la formation de l'isomère [2,1-*c*] (*ortho* "syn") était envisageable. Cette possibilité n'est pas envisageable dans le cas du dialdéhyde-dibromobenzène (9) dans lequel la sélectivité est forcée par la substitution des halogènes (voie

l, schéma 1).<sup>119</sup> Cette synthèse est réalisée en deux étapes, dans un premier temps les aldéhydes sont arylés en alcool par du phényl acide boronique. Dans un second temps, le corps DHIF est formé par une double réaction de Heck, les fonctions cétones étant régénérées dans le cycle catalytique. Enfin, le groupe de Swager a rapporté une voie de synthèse originale utilisant des macrocycles tetraacétylènes (e, schéma 1).<sup>113</sup> Ces composés vont subir par action du diiode et du dioxygène plusieurs réactions de cyclisation pour conduire à la formation de la dione diiodée.

Pour finir, il est possible d'interconvertir les deux composés DHIF et IFdione, le 6,12-dihydroindéno[1,2-*b*]fluorène peut donc être oxydé en présence d'air en indéno[1,2-*b*]fluorène-6,12-dione, et la réaction inverse peut être réalisée en condition de Wolff-Kishner (f et g, schéma 1).<sup>114,115</sup> Enfin, des composés dispiroIF peuvent être formés à partir de l'IFdione, par addition d'un biaryllithium suivi d'une cyclisation en milieu acide (voie b, schéma 1).<sup>112</sup>

## B) Dérivés indéno[2,1-*a*]fluorène "*para syn*"

A l'inverse de leurs isomères "*anti*", les dérivés indéno[2,1-*a*]fluorènes sont rares dans la littérature, principalement pour les raisons de sélectivité défavorable exposées précédemment. La particularité de cet isomère est d'avoir les ponts méthylènes du même côté ("*syn*") et très proches l'un de l'autre. Cette caractéristique a permis à notre équipe d'observer des propriétés inhabituelles comme des déformations du corps DHIF<sup>121</sup> ou des émissions excimériques<sup>109</sup> lorsque ces pont étaient substitués par des dérivés de fluorène.



**a)** toluène reflux 85% puis Pd/C, toluène, reflux 91%<sup>110</sup>, **b)** DiBAL-H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ta 88% puis PPA, ODCB 140°C 27%<sup>110</sup>, **c)** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 140°C 12%<sup>110</sup>, **d)** AlCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub> reflux 85% puis SOCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reflux 72%<sup>122</sup> **e)** N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, KOH, diéthylène glycol 180°C 75%<sup>110</sup>, **f)** CrO<sub>3</sub>, anhydride acétique ta 75%<sup>110</sup>, **g)** 2-bromobiphényle, n-BuLi, THF -78°C 47% puis BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reflux 93%<sup>110</sup>, **h)** n-BuLi, 9-fluorénone, THF -78°C puis BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, MeCN ta 9%(formation de l'isomère [1,2-*b*])<sup>123</sup>, **i)** Au(I)cat., dichloroéthane 120°C 11%(formation de l'isomère [1,2-*b*])<sup>117</sup>, **j)** E-1,2-dichloroéthylène 230°C 41%<sup>124</sup>.

Schéma 2. Synthèse des dérivés [2,1-*a*]DHIF

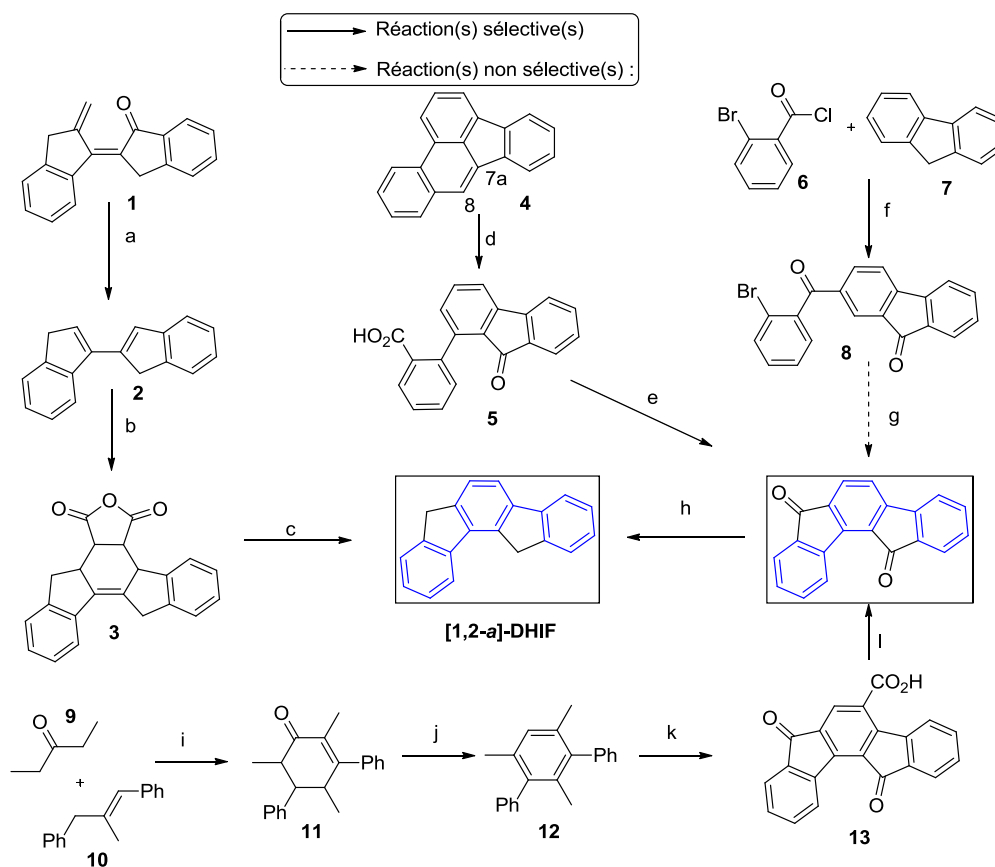
Comme vu précédemment, une voie efficace pour l'obtention sélective d'un isomère est de préparer un terphényle possédant deux fonctions carbonyles sur le cycle central. Un composé de ce type peut être formé à partir d'un diphénylbutadiène (2) et d'un acétylène diester (1) par une cycloaddition de Diels-Alder suivie d'une déshydrogénation (voie a, schéma 2).<sup>110</sup> Les fonctions ester du terphényle (3) peuvent ensuite être réduites en alcool avec un hydrure, et l'intermédiaire peut ensuite être cyclisé par de l'acide polyphosphorique (PPA) et conduire à la formation du 11,12-dihydroindéno[2,1-*a*]fluorène (voie b, schéma 2).<sup>110</sup> Ce diester peut aussi être directement cyclisé en indéno[2,1-*a*]fluorène-11,12-dione (voie c, schéma 2),<sup>110</sup> une réaction similaire pouvant être faite à partir du dérivé anhydride (4) (voie d, schéma 2).<sup>122</sup>

Cet isomère "syn" peut être obtenu dans certaines cyclisations de terphényles, ainsi le difluorénol (6', figure 38) formé à partir du diiodo terphényle (5) peut conduire dans l'acétonitrile à la formation d'un faible pourcentage (9%) de cet isomère, le reste étant le composé "anti" (voie h, schéma 2).<sup>123</sup> Comme précédemment, la réaction catalysée par un complexe d'or sur le terphényle (6) conduit à la formation de 20% d'isomère "syn"( voie i, schéma 2).<sup>117</sup> Enfin le [2,1-*a*]DHIF peut être obtenu par une réaction de Diels-Alder mais cette fois avec un bis-indène (7) et le 1,2-trans-dichloroéthylène.<sup>124</sup>

De manière similaire à son isomère "anti", il est possible d'oxyder le DHIF en IFdione par du trioxyde de chrome, là encore la réaction inverse peut être faite dans les conditions de Wolff-Kishner (voies e et f, schéma 2).<sup>110</sup> Enfin, des composés dispiroIF sont également accessibles à partir de la dione (voie g, schéma 2).<sup>110</sup>

### C) Dérivés indéno[1,2-*a*]fluorène "*méta anti*"

L'indénofluorène *méta anti* a la particularité d'être l'isomère le moins symétrique de la série. En effet, le seul élément de symétrie est le plan de l'IF, la molécule appartient au groupe ponctuel Cs. Le fait que les deux ponts ne soient pas équivalents induit un comportement singulier que ce soit au niveau des propriétés optiques,<sup>125</sup> de la spectroscopie RMN ou de la solubilité; ces points seront détaillés dans le chapitre 2, car le 7,12-dihydroindéno[2,1-*b*]fluorène a été synthétisé et étudié au cours de ces travaux de thèse.



a)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  reflux  $88\%$ <sup>126</sup>, b) anhydride maléique, p-xylène reflux  $88\%$ <sup>126</sup>, c)  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$   $400^\circ\text{C}$   $54\%$ <sup>126</sup>, d)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AcOH}$   $60^\circ\text{C}$   $84\%$ <sup>90</sup>, e)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $150^\circ\text{C}$   $83\%$ <sup>90</sup>, f)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$   $40^\circ\text{C}$   $83\%$  puis  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AcOH}$  reflux  $96\%$ <sup>95</sup>, g) quinoléine,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   $250^\circ\text{C}$   $31\%$  (formation de l'isomère [2,1-*a*])<sup>95</sup>, h)  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{KOH}$ , diéthylène glycol  $180^\circ\text{C}$   $89\%$ <sup>95</sup>, i)  $\text{Na}$ ,  $\text{EtOH}$  ta  $65\%$ <sup>101</sup>, j)  $\text{NaBH}_4$ , 1,4dioxane,  $\text{H}_2\text{O}$   $0^\circ\text{C}$   $87\%$  puis  $\text{Pd/C}$   $205^\circ\text{C}$   $81\%$ <sup>101</sup>, k)  $\text{KMnO}_4$ , Pyridine,  $\text{H}_2\text{O}$  reflux  $80\%$  puis  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  reflux  $81\%$  puis  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $95\%$ <sup>101</sup>, l)  $\text{Cu}$   $350^\circ\text{C}$   $60\%$ <sup>101</sup>.

Schéma 3. Synthèse des dérivés [1,2-*a*]DHIF

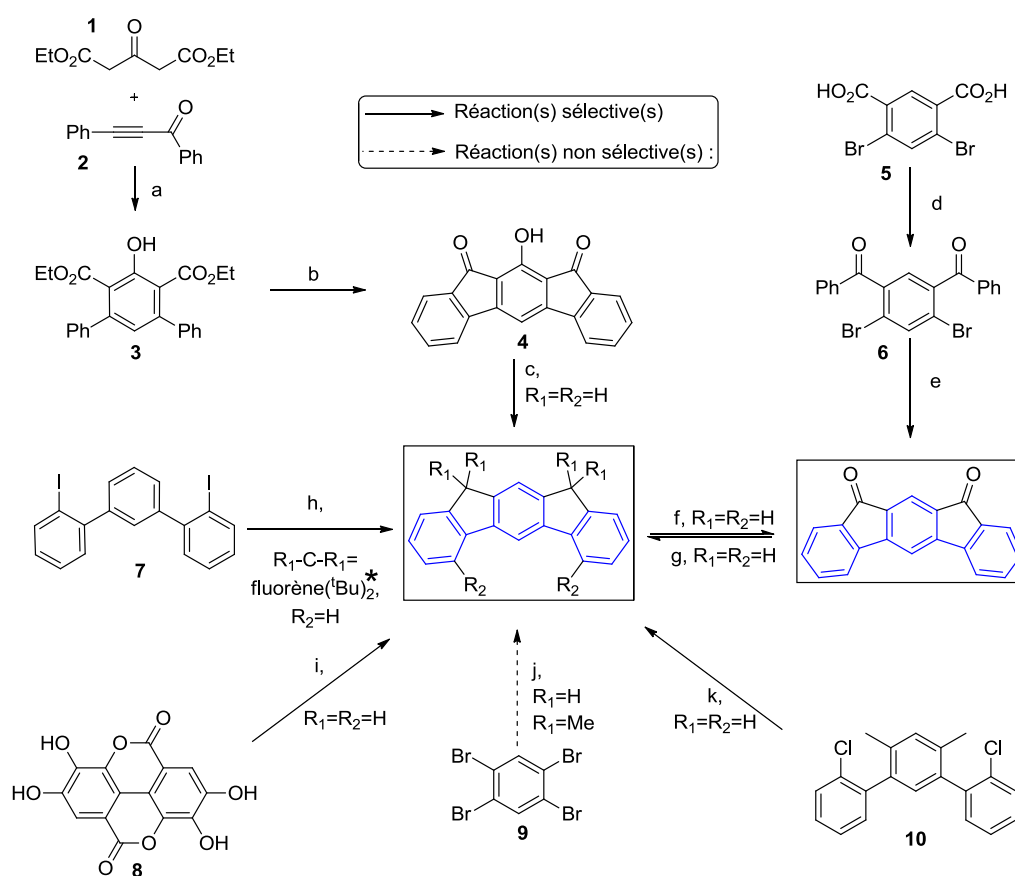
Hormis celles présentées dans le chapitre suivant, les propriétés des dérivés de cet isomère n'ont jamais été étudiées, et seules quatre synthèses ont été rapportées, la plus récente datant de 1970. Chardonens s'est intéressé à la synthèse de l'indéno[1,2-*a*]fluorène-7,12-dione tout d'abord par oxydation puis cyclisation du benzo[*e*]acephenanthrylene (4) (voies d et e, schéma 3).<sup>90</sup> Une coupure oxydante de la liaison 8-7a est réalisée en présence de

bichromate de sodium, le carbone quaternaire devient donc une cétone et le CH un acide carboxylique. Puis la cyclisation de cet intermédiaire (5) conduit sélectivement à la formation de la dione. Ensuite, une seconde voie de synthèse a été explorée, elle consiste à préparer en deux étapes un intermédiaire benzophénone (8) dont la cyclisation conduit à la formation quasi stœchiométrique des deux isomères *méta* (voies f et g, schéma 3).<sup>95</sup> Enfin, la dernière voie se rapproche de celle vue pour l'isomère [1,2-*b*] (*para* "anti") dans lequel on prépare en trois étapes un triméthyl-terphényle (12) (voies i et j, schéma 3).<sup>101</sup> Les méthyles sont ensuite oxydés en acide carboxylique et la cyclisation ne produit qu'un seul composé *méta* "anti" (13), alors que l'acide 5,7-dioxo-indéno[2,1-*b*]fluorène-12-carboxylique (*méta* "syn") est également un produit de cyclisation envisageable. Une décarboxylation est ensuite réalisée en présence de cuivre.

Une seule voie de synthèse, qui repose comme précédemment sur des bis-indènes conduit à la formation d'un composé DHIF (voies a-c, schéma 3).<sup>126</sup> La cycloaddition de Diels-Alder est réalisée entre l'anhydride maléique comme diénophile et le bisindène (2). Le composé formé (3) est ensuite décarboxylé puis réaromatisé en présence de cuivre. Du fait du faible nombre d'articles étudiant la synthèse de ces composés, seule la réduction de l'IFdione en DHIF a été étudiée et se fait en conditions classiques de Wolff-Kishner.

## D) Dérivés indéno[2,1-*b*]fluorène "*méta syn*"

Bien que possédant un lien *méta* et une orientation "*syn*", l'isomère [2,1-*b*] (*méta syn*) est semblable au [1,2-*b*] (*para anti*) à plusieurs niveaux. Tout d'abord leur formation est favorisée dans le cas d'une cyclisation d'un terphényle, ce qui peut se traduire par la plus grande stabilité énergétique du noyau as-indacène. Les isomères [2,1-*b*] et [1,2-*a*] sont donc des systèmes non contraints, comparativement à leur isomères respectifs ([2,1-*a*]-*para syn*" et [1,2-*a*]-*méta anti*"), et ils ont des propriétés optiques quasi-identiques.<sup>127</sup>



a) Na, EtOH 38%<sup>88</sup>, b) KOH, MeOH 71% puis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80%<sup>88</sup>, c) Zn, AcOH, Pyridine, H<sub>2</sub>O reflux 94%<sup>88</sup>, d) SOCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> benzène reflux 62%<sup>90</sup>, e) NH<sub>3</sub>, EtOH 150°C 53% puis NaNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 85°C 79%<sup>90</sup>, f) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, AcOH reflux 90%<sup>88</sup>, g) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, KOH, diéthylène glycol 180°C 85%<sup>128</sup>, h) n-BuLi, 9-fluorénone(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>, THF -78°C 20% puis BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ta<sup>129</sup>, i) distillation sur poussière de zinc (2 étapes)<sup>130</sup>, j) 2,6-diméthylphényl-bromo-magnésien, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, tBu<sub>3</sub>P, THF 60°C 29%(formation de l'isomère [1,2-*b*])<sup>131</sup>, k) Pd(OAc)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NMP 170°C 91%<sup>111</sup>.

\*\ la molécule formée est le dispiro(2,7-diterbutyl-fluorène)-indéno[2,1-*b*]fluorène présenté figure 41.

Schéma 4. Synthèse des dérivés [2,1-*b*]DHIF

La première synthèse de cet isomère remonte à 1945 dans les travaux du groupe de Webster (voie i, schéma 4).<sup>130</sup> L'équipe travaillait sur la conversion de l'acide ellagique (8) en fluorène par distillation sur poussière de zinc et a observé la formation d'un produit

secondaire. Cet intermédiaire traité dans les mêmes conditions a conduit à la formation d'un produit tribenzénique alors appelé ellagene, le 5,7-dihydroindéno[2,1-*b*]fluorène.

La première synthèse non fortuite a été réalisée par Deuschel. Dans un premier temps, un terphényle diester (3) est obtenu par une réaction de condensation (voie a, schéma 4).<sup>88</sup> Cet intermédiaire est cyclisé sélectivement en hydroxy-IFdione (4), puis totalement réduit avec du zinc en DHIF (voies b et c, schéma 4).<sup>88</sup> La même équipe a également étudié une approche dans laquelle on forme le terphényle dans la dernière étape (voies d et e, schéma 4).<sup>90</sup> Cette approche permet cette fois la formation de l'indéno[2,1-*b*]fluorène-5,7-dione, la sélectivité étant assurée par la présence des atomes de brome de l'intermédiaire (6).

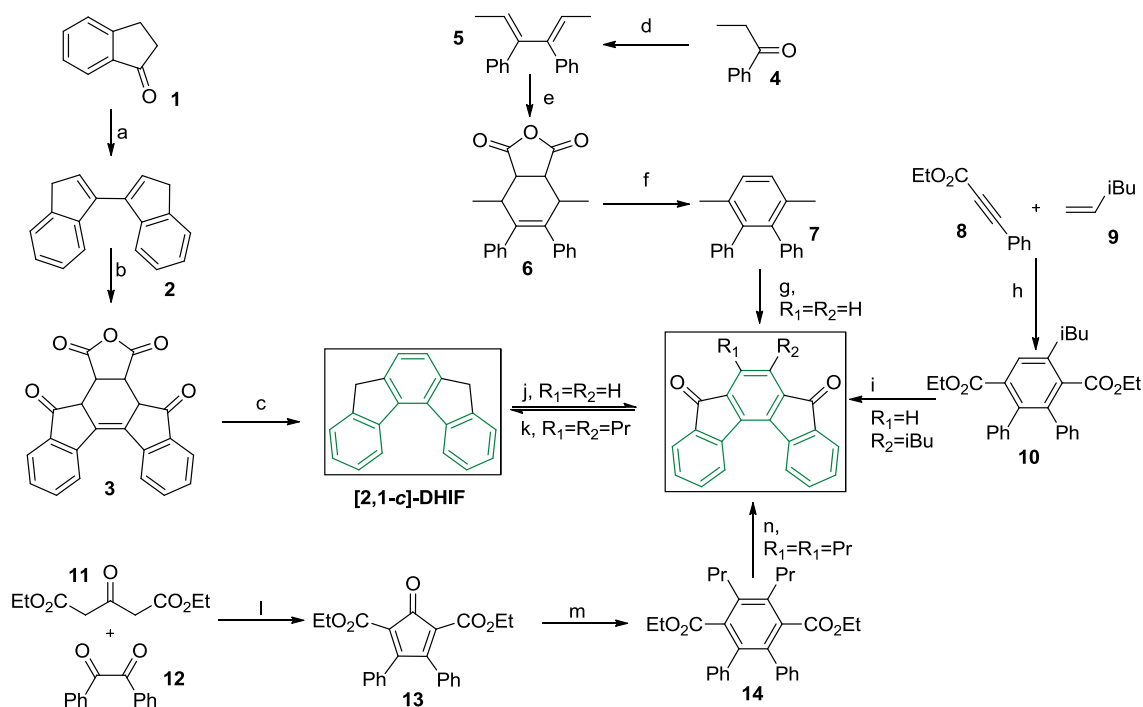
Comme pour l'isomère [1,2-*b*] (*para* "anti"), le groupe de Wu a formé sélectivement le DHIF par une réaction pallado-catalysée sur un diméthyl-dichloro-terphényle (10) (voie k, schéma 4).<sup>111</sup> Comme pour les isomères *para*, la cyclisation d'un difluorénol-terphényle issu du dérivé diiodo (7), permet la formation sélective du composé dispiroIF (voie h, schéma 4).<sup>129</sup>

Enfin dans la dernière approche, le DHIF est formé en une étape à partir du tetrabromobenzène (9) (voie j, schéma 4).<sup>131</sup> Un couplage croisé de Kumada est d'abord réalisé avec 2 équivalents de 2,6-diméthylphényl-bromo-magnésien, le premier couplage annihile la réactivité du brome adjacent il y a donc 2 produits à cette étape : un tetraméthyl-dibromo-*m*-terphényle et un tetraméthyl-dibromo-*p*-terphényle. Comme vu précédemment (voie a, schéma 1 / voie k, schéma 4),<sup>111</sup> le palladium va pouvoir créer des liaisons entre les halogènes et les méthyles. On observe donc la formation des [2,1-*b*]DHIF (*méta* "syn") et [1,2-*b*]DHIF (*para* "anti"). Comme pour les composés *para*, l'IFdione et le DHIF peuvent être interconvertis par une oxydation au dichromate de sodium et une réduction de Wolff-Kishner (voies f et g, schéma 4).<sup>88,128</sup>



## E) Dérivés indéno[2,1-*c*]fluorène "ortho syn"

A l'inverse des composés [2,1-*a*], dans l'isomère [2,1-*c*] ce sont les cycles externes qui sont proches l'un de l'autre. Cet isomère possède donc à l'état solide un corps DHIF déformé,<sup>132</sup> ce qui induit une perte de symétrie de  $C_{2v}$  à  $C_2$ . Enfin, pour certains composés IF, la diffraction par les RX sur monocristaux a montré la présence de deux énantiomères assimilables à des hélicènes P et M<sup>133</sup>.



**a)** Al, HgCl<sub>2</sub>, EtOH, benzène reflux 38% puis AcOH, Ac<sub>2</sub>O reflux 84%<sup>134</sup>, **b)** anhydride maléique, xylène reflux 59%<sup>134</sup>, **c)** Cu, Ba(OH)<sub>2</sub>, NaOH 400°C 30%, **d)** Al, HgCl<sub>2</sub>, EtOAc reflux 92%<sup>96</sup>, **e)** anhydride maléique, xylène reflux 82%<sup>96</sup>, **f)** S<sub>8</sub> 280°C 80% puis NaOH, H<sub>2</sub>O 95°C 98% puis quinoléine, Cu, Cr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 215°C 62%<sup>96</sup>, **g)** KMnO<sub>4</sub>, pyridine, H<sub>2</sub>O reflux 92% puis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 75°C 98%<sup>96</sup>, **h)** Co(II)cat., Zn, ZnI<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ta 86%<sup>135</sup>, **i)** FeCl<sub>3</sub>, MeNO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ta 49%<sup>135</sup>, **j)** Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, AcOH reflux 80%<sup>134</sup>, **k)** N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NaOH, diéthylène glycol 70°C 45%<sup>132</sup>, **l)** NaOH, EtOH ta puis Ac<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ta 45%<sup>132</sup>, **m)** 4-octyne 180°C 50%<sup>132</sup>, **n)** PPA 100°C 60%<sup>132</sup>.

Schéma 5. Synthèse des dérivés [2,1-*c*]DHIF

La première approche développée pour préparer les isomères [2,1-*c*] se base comme précédemment sur la réactivité des bis-indènes (2) (a-c, schéma 5).<sup>134</sup> Cet intermédiaire est obtenu par une réaction d'auto-condensation de l'indan-1-one (1), puis est ensuite engagé dans une cycloaddition avec l'anhydride maléique (b, schéma 5).<sup>134</sup> Les fonctions anhydride et cétones de (3) sont ensuite éliminées par du cuivre et de l'hydroxyde de barium, le composé obtenu est donc le 5,8-dihydroindéno[2,1-*c*]fluorène (c, schéma 5).<sup>134</sup> Chardonnens, a également étudié une voie similaire, dans laquelle il a préparé le diène (5) à partir de la propiophénone (4) (d, schéma 5).<sup>96</sup> Une cycloaddition identique est réalisée puis trois étapes

sont encore nécessaires pour réaromatiser et éliminer l'anhydride. A ce niveau, on retrouve ce que l'on avait pour l'isomère [1,2-*b*] (*para* "anti") (d, schéma 1), le diméthyl-terphényle (7) est oxydé et cyclisé en indéno[2,1-*c*]fluorène-5,8-dione (g, schéma 5).<sup>96</sup>

Plus récemment, un diester-terphényle (10) a pu être préparé par une cycloaddition catalysée au cobalt (h, schéma 5).<sup>135</sup> Les fonctions ester sont ensuite saponifiées et la cyclisation a lieu assez classiquement en solution dans l'acide sulfurique (i, schéma 5).<sup>135</sup> Enfin, la dernière voie commence avec une condensation entre une acétone-diester (11) et le benzile (12) pour former une cyclopentadiénone (13) (j, schéma 5).<sup>134</sup> Une cycloaddition est ensuite faite en présence de 4-octyne, le bicycle formé subit une réaction de rétro Diels-Alder avec élimination de CO (m, schéma 5).<sup>132</sup> Le diester-terphényle formé (14), qui est analogue aux précédents, est ensuite directement cyclisé en présence de PPA (n, schéma 5).<sup>132</sup> Comme précédemment, les composés à ponts cétone et méthylène peuvent être synthétisés l'un à partir de l'autre, soit par une oxydation au dichromate de sodium, soit par une réduction de Wolff-Kishner (j et k, schéma 5).<sup>134</sup>

## F) Indénofluorènes à pont sp<sup>2</sup>

Après s'être intéressés aux dérivés DHIF et à leurs intermédiaires de synthèse dione, il reste deux classes de composés qui représentent une part importante des publications sur les indénofluorènes.<sup>136-148</sup>

### i) Pont dicyanovinylène (DCV)

Ces molécules sont dérivées des IFdiones, leur synthèse repose d'ailleurs sur ces intermédiaires (schéma 6). Cette réaction est une condensation de Knoevenagel, dans lequel on vient condenser une cétone et le propanedinitrile. Dans ces conditions, on rajoute une base pour déprotonner le propanedinitrile ainsi qu'un acide catalysant la déshydratation.

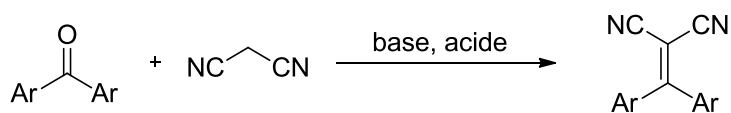


Schéma 6. Réaction de formation des composés DCV.

Du point de vue électronique, le fait d'augmenter la conjugaison avec un groupement méthylène réduit l'écart HOMO-LUMO, et l'adjonction d'unités nitriles va produire le même effet tout en ayant un fort effet électroattracteur. Les DCV-IF sont donc des molécules planes fortement électrodéficientes principalement utilisées pour leurs propriétés de transport d'électrons et intégrées dans des OFETs.

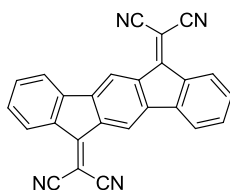


Figure 39. 2,2'-indeno[1,2-b]fluorene-6,12-diylidenedipropanedinitrile

Comme souvent l'isomère [1,2-*b*] (*para* "anti") est le plus étudié, il existe plusieurs publications et brevets sur ces dérivés.<sup>136-143</sup> Les composés [2,1-*b*] (*méta* "syn") et [2,1-*c*] (*ortho* "syn") apparaissent seulement dans deux brevets.<sup>149,150</sup> Et les autres isomères (*para* "syn" et *méta* "anti") ne sont pas rapportés probablement à cause de difficultés synthétiques.

### ii) Pont CH, indénofluorènes

Comme précisé au début de cette troisième partie, il existe une famille de "vrais" indénofluorènes anti-aromatiques de formule  $C_{20}H_{12}$ . Ces composés ne sont par contre pas stables et seuls des composés substitués sur les ponts ont pu être étudiés. La synthèse se fait à partir des IFdiones en deux étapes, dans un premier temps un lithien est additionné sur chaque fonction cétone et le dialcool est ensuite oxydé par du chlorure d'étain(II) (schéma 7).

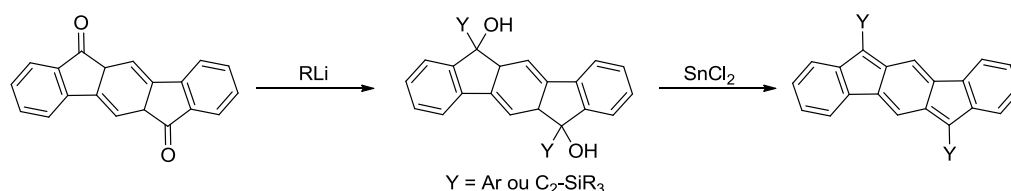


Schéma 7. Synthèse des indéno[1,2-b]fluorènes

A ce jour, des travaux ont été effectués sur les isomères [1,2-*b*] (*para* "anti"), [2,1-*a*] (*para* "syn") et [2,1-*c*] (*ortho* "syn"), principalement par les équipes de Haley et Tobe.<sup>144-148</sup> Ces composés sont principalement étudiés pour leur affinité électronique ainsi que leurs propriétés de transport d'électrons. Ce sont également des composés à faible gap ayant de bandes d'absorption dans les hautes longueurs d'onde (jusqu'à 800 nm). Ces propriétés étant principalement dues au noyau indacène anti-aromatique, les isomères [2,1-*a*] et [2,1-*c*] sont ont des propriétés très proches (figure 40).

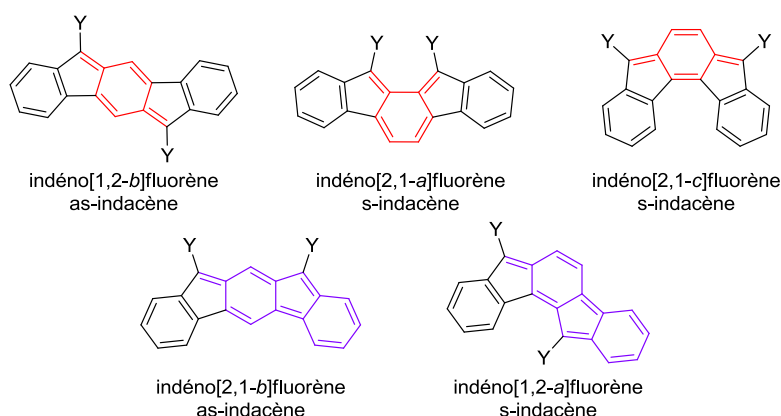


Figure 40. Indénofluorènes et noyau indacène

Enfin, les deux isomères *méta* n'ont pas encore été synthétisés à ce jour pour des raisons de stabilité. En analysant leur structure on peut en effet voir que: si pour les trois isomères existants l'anti-aromaticité est due au noyau indacène (8 électrons  $\pi$ , rouge, figure 36), pour les deux isomères *méta* l'anti-aromaticité est portée par un cyclopentafluorène (14 électrons  $\pi$ , violet, figure 40). Cette caractéristique rend ces composés particulièrement instables et empêche pour le moment l'isolation de ces composés.

## G) Présentation des composés DHIF étudiés au cours de cette thèse.

Une grande partie de ces travaux de thèse appartient à la fois au domaine des indénofluorènes et des matrices pour PhOLED. Le chapitre 2 consistera ainsi en la synthèse et l'étude dans un premier temps des isomères *méta* de dispirofluorène-indénofluorène (DSF-IF), molécules précédemment étudiées dans le groupe pour leurs propriétés de luminescence (figure 41).

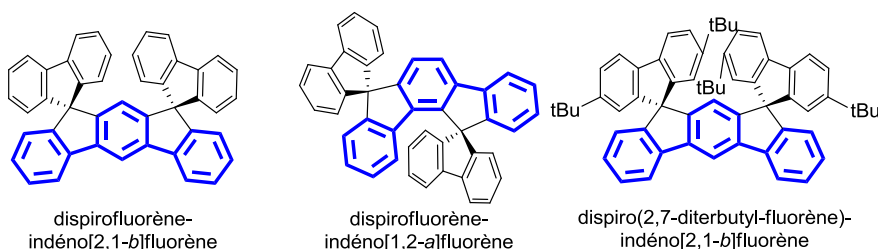


Figure 41. DSF-IF étudiés dans le chapitre 2

Puis, plusieurs évolutions de cette plateforme seront présentées, le premier objectif étant d'acquérir un caractère électrodéficient, cette modification s'est faite par l'addition de groupements électroattracteurs. Ainsi, deux voies ont été imaginées, l'une par la substitution des fluorènes par des groupements thioxanthène-dioxyde, l'autre par introduction de substituants trifluorométhyles ( $\text{CF}_3$ ) directement sur le corps DHIF (figure 42).

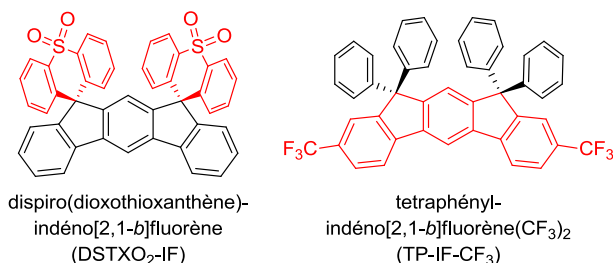


Figure 42. DHIFs à caractère accepteur d'électrons

Le second objectif est de synthétiser des matrices ambipolaires d'architecture dispiroindénofluorène. La plateforme DHIF- $\text{CF}_3$  a constitué la base de ces travaux (figure 42). Des groupements donneurs ont donc été introduits sur les ponts, sous forme d'unités spiropénylacridine (figure 43).

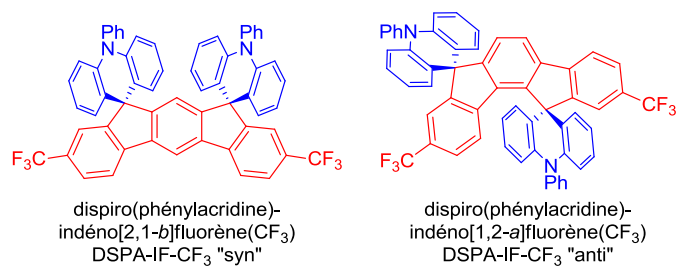


Figure 43. DHIFs ambipolaires

Dans le chapitre 2, la synthèse de ces molécules est présentée ainsi que l'étude de certains mécanismes réactionnels. Une étude des propriétés est ensuite rapportée qui inclut les propriétés photophysiques (absorption et émission) des molécules et des matériaux, les propriétés électrochimiques ainsi que les propriétés thermiques des matériaux. Pour chaque molécule, la partie finale est consacrée à la préparation des dispositifs et la comparaison des propriétés des dispositifs, utilisant comme matrice les différentes molécules introduites ci-dessus.

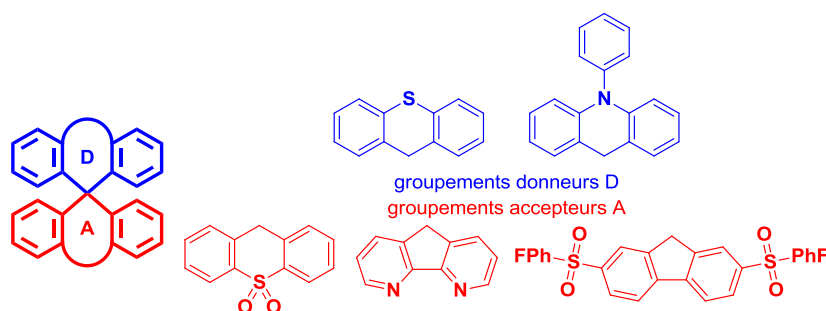


Figure 44. Molécules 2π-1spiro étudiées dans le chapitre 3

Les chapitres 3 et 4 ne traitent pas de la mise au point de dérivés DHIF mais restent dans le domaine des OLEDs et de la luminescence en général. Le chapitre 3 traite de la synthèse d'une série de composés d'architecture 2π-1spiro dans lequel deux groupements donneur (thioxanthène ou phénylacridine) et accepteur (thioxanthène-dioxyde, diazafluorène, ou disulfonylfluorène) sont connectés par un pont spiro (figure 44). L'objectif reste la préparation de diodes organiques électrophosphorescentes. A l'inverse, le chapitre 4 traite de la mise au point de deux molécules hydrocarbonées pour application en OLED non dopée: un dérivé du pyrène (TP-DNH) et un dérivé du dibenzosubérène (SF-DBS) (figure 45).

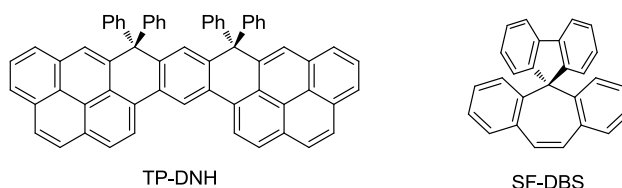


Figure 45. Molécules étudiées dans le chapitre 4

- (1) Brouwer, A. M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 2213.
- (2) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; de boeck, 2004.
- (3) Zhang, Y.; Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 590, 106.
- (4) Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 10967.
- (5) Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 125328.
- (6) Chung, S.; Lee, J.-H.; Jeong, J.; Kim, J.-J.; Hong, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94.
- (7) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1431.
- (8) Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7377.
- (9) Kim, S. H.; Jang, J.; Lee, S. J.; Lee, J. Y. *Thin Solid Films* **2008**, 517, 722.
- (10) Gupta, D.; Katiyar, M.; Deepak; Hazra, T.; Verma, A.; Manoharan, S. S.; Biswas, A. *Opt. Mat.* **2006**, 28, 1355.
- (11) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2082.
- (12) Thompson, M. E.; Djurovich, P. I.; Kwong, R. *PCT Int. Appl.* **2004**, WO 2004016711 A1 20040226.
- (13) Tao, Y.; Yang, C.; Qin, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2943.
- (14) Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3169.
- (15) Huang, J.; Su, J.-H.; Tian, H. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10977.
- (16) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, 14, 1602.
- (17) Lee, C. W.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, 14, 1009.
- (18) Yersin, H.; Finkenzeller, W. J. In *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008, p 1.
- (19) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, 14, 370.
- (20) Dong, S.-C.; Liu, Y.; Li, Q.; Cui, L.-S.; Chen, H.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *J. Mat. Chem. C* **2013**, 1, 6575.
- (21) Dong, S.-C.; Gao, C.-H.; Yuan, X.-D.; Cui, L.-S.; Jiang, Z.-Q.; Lee, S.-T.; Liao, L.-S. *Org. Electron.* **2013**, 14, 902.
- (22) Chen, R.-F.; Xie, G.-H.; Zhao, Y.; Zhang, S.-L.; Yin, J.; Liu, S.-Y.; Huang, W. *Org. Electron.* **2011**, 12, 1619.
- (23) Jiang, W.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 4918.
- (24) Wang, X.; Wang, S.; Ma, Z.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 3413.
- (25) Jiang, W.; Ge, Z.; Cai, P.; Huang, B.; Dai, Y.; Sun, Y.; Qiao, J.; Wang, L.; Duan, L.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 12016.
- (26) Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Lee, J. Y.; Park, S. M.; Won Kim, J.; Kim, J.-H.; Hong, J.-A.; Park, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 073306/1.
- (27) <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/757306?lang=fr&region=FR>.
- (28) Jang, S. E.; Joo, C. W.; Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2010**, 11, 1059.
- (29) Chou, H.-H.; Shih, H.-H.; Cheng, C.-H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 798.
- (30) Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Joo, C. W.; Son, H. S.; Lee, J. Y. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 3716.
- (31) Han, C.; Zhao, Y.; Xu, H.; Chen, J.; Deng, Z.; Ma, D.; Li, Q.; Yan, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5800.
- (32) Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2389.
- (33) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriol, C. *J. Mat. Chem. C* **2014**, 2, 4156.
- (34) Chopra, N.; Lee, J.; Zheng, Y.; Eom, S.-H.; Xue, J.; So, F. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93.
- (35) Lee, J.; Lee, J.-I.; Lee, J. Y.; Chu, H. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94.
- (36) Shih, P.-I.; Chien, C.-H.; Chuang, C.-Y.; Shu, C.-F.; Yang, C.-H.; Chen, J.-H.; Chi, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1692.
- (37) Leung, M.-k.; Yang, W.-H.; Chuang, C.-N.; Lee, J.-H.; Lin, C.-F.; Wei, M.-K.; Liu, Y.-H. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4986.
- (38) Sasabe, H.; Seino, Y.; Kimura, M.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1404.
- (39) Chen, H.-F.; Wang, T.-C.; Lin, S.-W.; Hung, W.-Y.; Dai, H.-C.; Chiu, H.-C.; Wong, K.-T.; Ho, M.-H.; Cho, T.-Y.; Chen, C.-W.; Lee, C.-C. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 15620.
- (40) Cornil, J.; Brédas, J. L.; Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1791.
- (41) Leung, M.-k.; Hsieh, Y.-H.; Kuo, T.-Y.; Chou, P.-T.; Lee, J.-H.; Chiu, T.-L.; Chen, H.-J. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4694.
- (42) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5450.

- (43) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1616.
- (44) Lee, C. W.; Im, Y.; Seo, J.-A.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2687.
- (45) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 596.
- (46) Su, S.-J.; Cai, C.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 274.
- (47) Zheng, C.-J.; Ye, J.; Lo, M.-F.; Fung, M.-K.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 643.
- (48) Zhao, X.-H.; Zhang, Z.-S.; Qian, Y.; Yi, M.-D.; Xie, L.-H.; Hu, C.-P.; Xie, G.-H.; Xu, H.; Han, C.-M.; Zhao, Y.; Huang, W. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 3482.
- (49) Rothmann, M. M.; Fuchs, E.; Schildknecht, C.; Langer, N.; Lennartz, C.; Münster, I.; Strohhriegl, P. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1192.
- (50) Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1711.
- (51) Huang, H.; Yang, X.; Wang, Y.; Pan, B.; Wang, L.; Chen, J.; Ma, D.; Yang, C. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2573.
- (52) Cui, L.-S.; Liu, Y.; Yuan, X.-D.; Li, Q.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 8177.
- (53) Ding, J.; Wang, Q.; Zhao, L.; Ma, D.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8126.
- (54) Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1595.
- (55) Kim, M.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 67.
- (56) Zhao, J.; Xie, G.-H.; Yin, C.-R.; Xie, L.-H.; Han, C.-M.; Chen, R.-F.; Xu, H.; Yi, M.-D.; Deng, Z.-P.; Chen, S.-F.; Zhao, Y.; Liu, S.-Y.; Huang, W. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5331.
- (57) Lin, M.-S.; Yang, S.-J.; Chang, H.-W.; Huang, Y.-H.; Tsai, Y.-T.; Wu, C.-C.; Chou, S.-H.; Mondal, E.; Wong, K.-T. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16114.
- (58) Deng, L.; Li, J.; Wang, G.-X.; Wu, L.-Z. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 8140.
- (59) Huang, H.; Yang, X.; Pan, B.; Wang, L.; Chen, J.; Ma, D.; Yang, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13223.
- (60) Chen, Y.-M.; Hung, W.-Y.; You, H.-W.; Chaskar, A.; Ting, H.-C.; Chen, H.-F.; Wong, K.-T.; Liu, Y.-H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14971.
- (61) Gong, S.; Chen, Y.; Luo, J.; Yang, C.; Zhong, C.; Qin, J.; Ma, D. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1168.
- (62) Hung, W.-Y.; Chi, L.-C.; Chen, W.-J.; Mondal, E.; Chou, S.-H.; Wong, K.-T.; Chi, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19249.
- (63) Chen, H.-F.; Chi, L.-C.; Hung, W.-Y.; Chen, W.-J.; Hwu, T.-Y.; Chen, Y.-H.; Chou, S.-H.; Mondal, E.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2671.
- (64) Kautny, P.; Lumpi, D.; Wang, Y.; Tissot, A.; Binting, J.; Horkel, E.; Stoger, B.; Hametner, C.; Hagemann, H.; Ma, D.; Frohlich, J. *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 2069.
- (65) Bin, J.-K.; Cho, N.-S.; Hong, J.-I. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2911.
- (66) Fan, C.; Chen, Y.; Liu, Z.; Jiang, Z.; Zhong, C.; Ma, D.; Qin, J.; Yang, C. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 463.
- (67) Shi, H.; Xin, D.; Dong, X.; Dai, J.-x.; Wu, X.; Miao, Y.; Fang, L.; Wang, H.; Choi, M. M. F. *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 2160.
- (68) Kim, Y.-K.; Won Kim, J.; Park, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*.
- (69) Kao, M.-T.; Hung, W.-Y.; Tsai, Z.-H.; You, H.-W.; Chen, H.-F.; Chi, Y.; Wong, K.-T. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1846.
- (70) Xiao, L.; Su, S.-J.; Agata, Y.; Lan, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1271.
- (71) Lee, J.; Lee, J.-I.; Lee, J.-W.; Chu, H. Y. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1159.
- (72) Holmes, R. J.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R.; Ren, X.; Li, J.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.
- (73) Chen, Y.; Chen, J.; Zhao, Y.; Ma, D. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*.
- (74) Chang, H.-H.; Tsai, W.-S.; Chang, C.-P.; Chen, N.-P.; Wong, K.-T.; Hung, W.-Y.; Chen, S.-W. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 2025.
- (75) Liu, Y.; Cui, L.-S.; Xu, M.-F.; Shi, X.-B.; Zhou, D.-Y.; Wang, Z.-K.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 2488.
- (76) Williams, E. L.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2007**, *19*, 197.
- (77) Jeon, S.-O.; Yook, K. S.; Joo, C. W.; Lee, J. Y.; Ko, K.-Y.; Park, J.-Y.; Baek, Y. G. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 063306/1.
- (78) Wang, Q.; Ding, J.; Ma, D.; Cheng, Y.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 84.
- (79) Xiao, L.; Su, S.-J.; Agata, Y.; Lan, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1271.



- (80) Seo, J.-H.; Lee, S.-J.; Seo, B.-M.; Moon, S.-J.; Lee, K.-H.; Park, J.-K.; Yoon, S.-S.; Kim, Y.-K. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1759.
- (81) Clar, E. *Polycyclic hydrocarbons*; Academic, London, 1964.
- (82) Wise, S. A.; Campbell, R. M.; West, W. R.; Lee, M. L.; Bartle, K. D. *Chem. Geol.* **1986**, *54*, 339.
- (83) Harvey, R. G. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*; Wiley-VCH, New York, 1997.
- (84) Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *104*, 4891.
- (85) Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876.
- (86) Fix, A. G.; Chase, D. T.; Haley, M. M.; Springer Berlin Heidelberg: 2012, p 1.
- (87) Deuschel, W. *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 168.
- (88) Deuschel, W. *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 2403.
- (89) Deuschel, W. *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 1774.
- (90) Chardonnens, L.; Ritter, R. *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 393.
- (91) Chardonnens, L.; Schmitz, M. *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 1981.
- (92) Chardonnens, L.; Schmitz, M.; Maritz, F. *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1254.
- (93) Chardonnens, L.; Chardonnens, H. *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 2109.
- (94) Chardonnens, L.; Rody, J. *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 2436.
- (95) Chardonnens, L.; Rody, J. *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1328.
- (96) Chardonnens, L.; Chardonnens, H. *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1931.
- (97) Chardonnens, L.; Salamin, L. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1096.
- (98) Chardonnens, L.; Maritz, F.; Stauner, T. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1103.
- (99) Chardonnens, L.; Chardonnens, H. *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1998.
- (100) Chardonnens, L.; Avar, L. *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1091.
- (101) Chardonnens, L.; Haeger, J. *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 843.
- (102) Chardonnens, L.; Bitsch, S. *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1345.
- (103) Chardonnens, L.; Laroche, B.; Sieber, W. *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 585.
- (104) Chardonnens, L.; Haeger, J. *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1472.
- (105) Chardonnens, L.; Bitsch, S.; Haeger, J. *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 503.
- (106) Jacob, J.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240.
- (107) Keivanidis, P. E.; Jacob, J.; Oldridge, L.; Sonar, P.; Carbonnier, B.; Balushev, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Wegner, G. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1650.
- (108) Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 12631.
- (109) Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7149.
- (110) Thirion, D.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13646.
- (111) Hsiao, C.-C.; Lin, Y.-K.; Liu, C.-J.; Wu, T.-C.; Wu, Y.-T. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3267.
- (112) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroglu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5586.
- (113) Zhou, Q.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 1294.
- (114) Zhang, X.; Ji, X.; Su, R.; Weeks, B. L.; Zhang, Z.; Deng, S. *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 703.
- (115) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 10055.
- (116) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 11328.
- (117) Wang, Y.; McGonigal, P. R.; Herle, B.; Besora, M.; Echavarren, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 801.
- (118) Scherf, U. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1993**, *14*, 575.
- (119) Liu, T.-P.; Liao, Y.-X.; Xing, C.-H.; Hu, Q.-S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2452.
- (120) Thirion, D.; Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 10272.
- (121) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Slawin, A. M. Z. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 373.
- (122) Weizmann, C.; Bergmann, E.; Haskelberg, L. *J. Chem. Soc.* **1939**, 391.
- (123) Poriel, C.; Barrière, F.; Thirion, D.; Rault-Berthelot, J. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 13304.
- (124) Ho, J.-H.; Lin, Y.-C.; Chou, L.-T.; Chen, Y.-Z.; Liu, W.-Q.; Chuang, C.-L. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1991.

- (125) Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J.-C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 14147.
- (126) Kemp, W.; Spanswick, J. *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2544.
- (127) Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 11703.
- (128) Shin, H. N.; Kim, C. S.; Cho, Y. J.; Kwon, H. J.; Kim, B. O.; Kim, S. M.; Yoon, S. S.; Dow Advanced Display Materials, Ltd., S. Korea . 2010.
- (129) Poriel, C.; Metivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barriere, F.; Jeannin, O. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 11703.
- (130) Nierenstein, M.; Webster, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 691.
- (131) Dong, C.-G.; Hu, Q.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2289.
- (132) Du, B.; Wang, L.; Yuan, S.-C.; Lei, T.; Pei, J.; Cao, Y. *Polymer* **2013**, *54*, 2935.
- (133) Fix, A. G.; Deal, P. E.; Vonnegut, C. L.; Rose, B. D.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1362.
- (134) Altman, Y.; Ginsburg, D. *J. Chem. Soc.* **1961**, 1498.
- (135) Hilt, G.; Paul, A.; Harms, K. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5187.
- (136) Frank, W.; Gompper, R. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3083.
- (137) Chang, Y.-C.; Kuo, M.-Y.; Chen, C.-P.; Lu, H.-F.; Chao, I. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11595.
- (138) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1385.
- (139) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8580.
- (140) Kambe, E.; Nakamura, M.; Funahashi, M.; Yamamoto, H.; Mizutani, S.; Sony Corporation, Japan; Idemitsu Kosan Co.,Ltd. . 2013, p 77pp.
- (141) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroglu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5586.
- (142) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2008**, *1114E*, No pp. given.
- (143) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501.
- (144) Chase, D. T.; Fix, A. G.; Kang, S. J.; Rose, B. D.; Weber, C. D.; Zhong, Y.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Nuckolls, C.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10349.
- (145) Shimizu, A.; Tobe, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6906.
- (146) Nishida, J.-i.; Tsukaguchi, S.; Yamashita, Y. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 8964.
- (147) Chase, D. T.; Fix, A. G.; Rose, B. D.; Weber, C. D.; Nobusue, S.; Stockwell, C. E.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Haley, M. M. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11103.
- (148) Fix, A. G.; Deal, P. E.; Vonnegut, C. L.; Rose, B. D.; Zakharov, L. N.; Haley, M. M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1362.
- (149) Endo, J.; Hosokawa, C.; Idemitsu Kosan Co., Ltd., Japan . 2012.
- (150) Morishita, H.; Kawamura, Y.; Endo, J.; Idemitsu Kosan Co.,Ltd., Japan . 2010.

## Chapitre 2:

### Dérivés de dihydroindénofluorène

<b>I) Dispirofluorène-indénofluorènes (DSF-IF)</b>	<b>76</b>
<b>A) Introduction et historique</b>	<b>76</b>
i) Phénylènes pontés	76
ii) Vers le domaine des PhOLED	79
<b>B) Synthèses des composés DSF-IF, IFdione et DHIF</b>	<b>81</b>
i) Synthèse des composés difluorénol-terphényle	81
ii) Synthèse des isomères DSF-IF (A) et (A')	85
iii) Indénofluorène-diones et dihydroindénofluorènes	95
<b>C) Etude des propriétés</b>	<b>100</b>
i) Spectroscopie d'absorption	100
ii) Spectroscopie d'émission	104
iii) Etude des propriétés électrochimiques	109
iv) Structures cristallographiques	113
v) Analyses thermiques	115
<b>D) Introduction des matrices dans l'EML de dispositifs électroluminescents</b>	<b>120</b>
i) Structure	120
ii) Performances	125
<b>II) Modification des systèmes <math>\pi</math> externes</b>	<b>132</b>
<b>A) Objectifs</b>	<b>132</b>
<b>B) Synthèse des dérivés TX</b>	<b>133</b>
<b>C) Etude des propriétés</b>	<b>137</b>
i) Spectroscopie d'absorption	137
ii) Spectroscopie d'émission	140
iii) Etude des propriétés électrochimiques	142
iv) Structures cristallographiques	145
v) Analyses thermiques	146
<b>D) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>148</b>
<b>III) Modification du corps DHIF</b>	<b>150</b>
<b>A) Objectifs</b>	<b>150</b>
<b>B) Synthèse des composés bipolaires</b>	<b>152</b>
i) Préparation des IF-dione (17) et (17')	152
ii) Synthèse des composés bipolaires (E) et (E')	156
iii) Synthèse du composé de référence TP-DHIF-CF <sub>3</sub>	159

<b>C) Etude des propriétés</b>	<b>163</b>
i) Spectroscopie d'absorption	164
ii) Spectroscopie d'émission	169
iii) Solvatochromisme	173
iv) Etude des propriétés électrochimiques	178
v) Structure cristallographique	181
vi) Analyses thermiques	183
<b>D) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>185</b>
<b>IV) Travaux annexes</b>	<b>189</b>
<b>V) Bibliographie du chapitre</b>	<b>190</b>

## I) Dispirofluorène-indénofluorènes (DSF-IF)

### A) Introduction et historique

#### i) Phénylènes pontés

Depuis 2005, le groupe de Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel synthétise et étudie divers composés de la famille des oligo-phénylènes pontés, c'est-à-dire des composés du 9*H*-fluorène (biphényle ponté, 3 cycles), des indénofluorènes (terphényle ponté, 5 cycles), et des indacénodifluorènes (LPP, pour ladder pentaphénylène) (quinquephényle ponté, 9 cycles) (figure 1). Ces études ont été principalement centrées sur les composés dispirofluorène-indénofluorènes (DSF-IF) composés de 3 systèmes  $\pi$  liés par deux ponts spiro ( $3\pi$ -2spiro, figure 2).

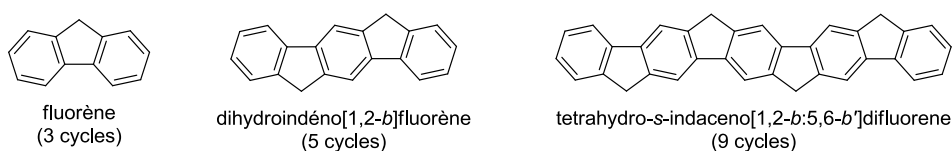


Figure 1. Fluorène, indénofluorène et ladderpentaphénylène

L'idée directrice de ces travaux était de combiner les propriétés des DHIF avec celles du 9,9'-spirobi[fluorène] (SBF). Le SBF est une molécule synthétisée dans les années 30 par Clarkson et Gomberg<sup>1</sup>, qui a connu un essor à la fin des années 90, grâce aux travaux de l'équipe de Salbeck.<sup>2-10</sup> En effet, cette molécule a été incorporée dans de nombreux oligomères et polymères fluorescents, la présence du SBF permettant de stabiliser la couleur d'émission de ces derniers. Le SBF est aujourd'hui principalement connu pour ses bonnes propriétés thermiques ainsi que ses faibles interactions intermoléculaires. Ces études sur les phénylènes pontés ont fait l'objet de deux thèses qui ont mené à plus de 20 publications depuis 2007.

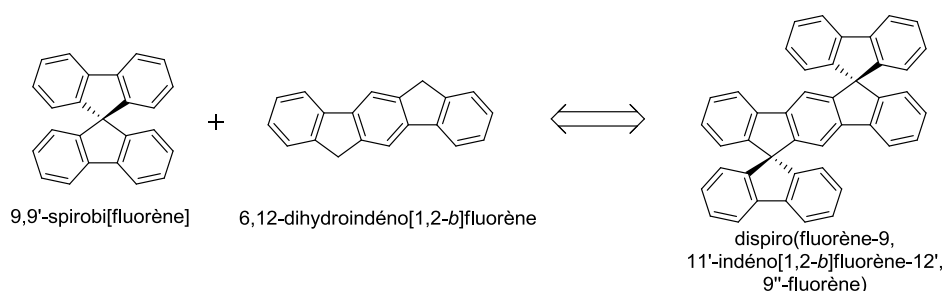


Figure 2. Concept  $3\pi$ -2spiro

Dans la thèse du Dr N. Cocherel, soutenue le 19 janvier 2010, une première partie était consacrée à la comparaison des propriétés entre un composé DSF-IF et un composé indacénodifluorène (9 cycles), le ladder-penta-phénylène (LPP) (figure 3).

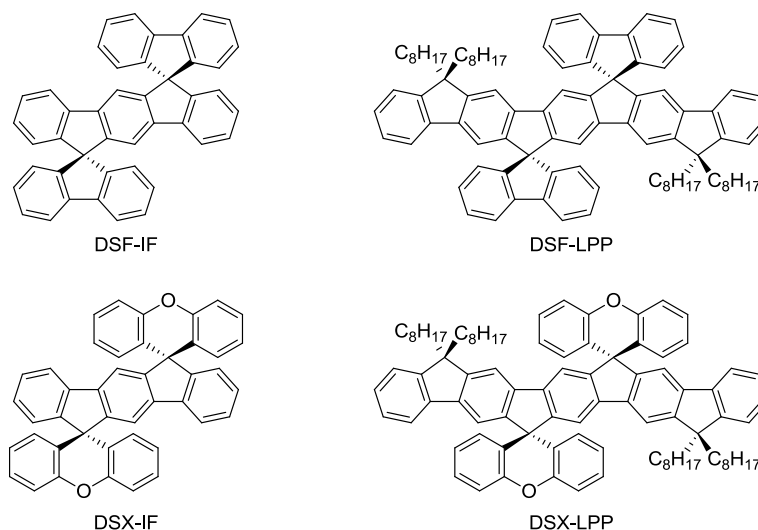


Figure 3. Composés DSF et DSX de la thèse du Dr N. Cocherel

Ces travaux ont montré une évolution des propriétés liées à la contraction du gap HOMO-LUMO, avec notamment le maximum d'émission en solution dans le cyclohexane qui passe de l'UV (347 nm) pour le DSF-IF au violet-bleu (397 nm) pour le DSF-LPP.<sup>11</sup> Cette thématique a ensuite été poursuivie par l'étude des DSX-IF et DSX-LPP dans lesquels l'unité fluorène a été remplacée par une unité xanthène (figure 3).<sup>12</sup> Bien qu'ayant des propriétés similaires principalement dues aux corps dihydro-indénofluorène et tétrahydro-indacénodifluorène, les composés xanthènes ont conduit à des OLEDs plus performantes que celles des dérivés DSF-IF.<sup>12</sup>

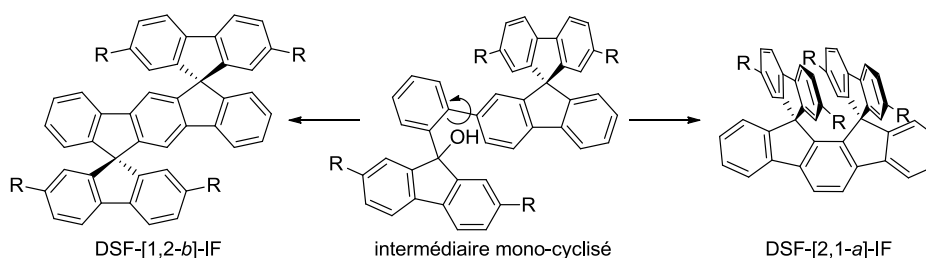


Figure 4. Etude de la régi sélectivité de la cyclisation des DSF-IFs para

Une nouvelle approche de "design" moléculaire a été étudiée lors de la thèse du Dr D. Thirion, soutenue le 8 décembre 2011. Une partie de ces travaux était axée sur les propriétés des isomères DSF-[1,2-b]-IF (para "anti") et DSF-[2,1-a]-IF (para "syn") et de leur synthèse (figure 4). Du point de vue synthétique, cette étude a montré la possibilité de former ces deux

isomères à partir d'un seul intermédiaire difluorénol-terphényle. Cette réaction de substitution électrophile aromatique a conduit à des études mécanistiques qui ont mis en évidence une sensibilité à la nature du groupement R, au solvant utilisé ainsi qu'à la température du milieu réactionnel.<sup>13</sup> Une voie de synthèse sélective du DSF-[2,1-*a*]-IF a également été développée, utilisant la réactivité de l'indéno[2,1-*a*]fluorène-11,12-dione (g, schéma 2, chapitre 1).<sup>14</sup> Les propriétés de ces molécules dépendent fortement des substituants, de plus certains composés [2,1-*a*] se différencient par l'apparition d'une émission excimérique due à la proximité des unités fluorènes. Ce phénomène a été largement étudié et des OLEDs à luminescence excimérique ont pour la première fois été préparées.<sup>15,16</sup>

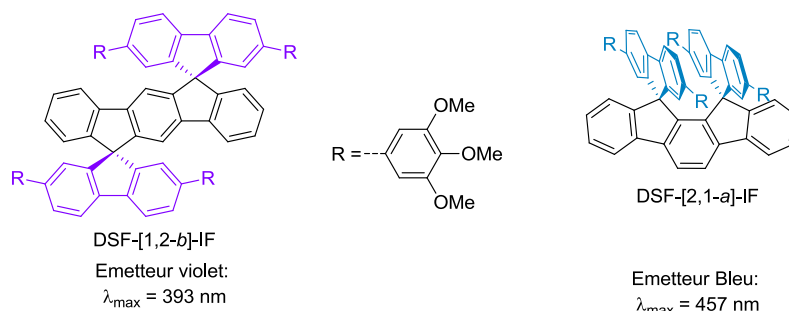


Figure 5. Modification des propriétés d'émission causée par les interactions aryle-aryle

La dernière partie des travaux de thèse du Dr. D. Thirion a consisté à améliorer les propriétés de transport de la plateforme DSF-IF par incorporation de groupements donneur et accepteur d'électrons (figure 6). La plateforme DSF-IF a ainsi été utilisée pour préparer des matériaux ambipolaires. Ainsi deux molécules de type D- $\pi$ -A ont été synthétisées, possédant une unité triphénylamine comme groupement donneur (transporteur de trous) et une unité benzimidazole comme accepteur d'électrons (transporteur d'électrons).<sup>17</sup> Un des matériaux a ensuite été utilisé comme couche émissive dans une OLED monocouche. Le dispositif résultant avait une électroluminescence (EL) bleue ainsi que des performances bien supérieures à celle du DSF-IF non substitué, mettant en évidence l'efficacité de la structure D- $\pi$ -A pour améliorer les performances de l'OLED.<sup>17</sup>

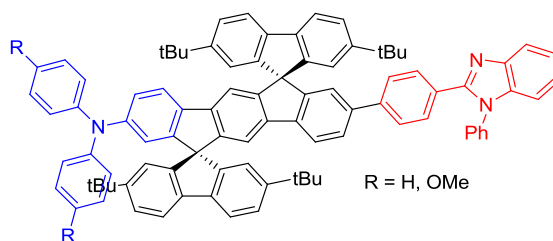


Figure 6. Structure des DSF-IF ambipolaires



## ii) Vers le domaine des PhOLED

En 2011, le groupe a amorcé un virage dans ses stratégies de recherche en développant un nouvel axe de recherche sur les PhOLEDs bleues. L'objectif final étant de réaliser un dispositif utilisant du FIrpic (comme émetteur phosphorescent) et une matrice hôte d'architecture DSF-IF. Ainsi la compatibilité des DSF-IF pour les PhOLED était le but de ce travail. Des études précédentes, il était connu que les DSF-IFs avaient d'excellentes propriétés thermique, et que leurs capacités de transport de charge étaient suffisantes pour l'utilisation en OLEDs. Le doute concernait le niveau  $E_T$  de ces matrices, puisque ce dernier entre directement en jeu lors des transferts d'énergie vers le dopant (chapitre 1/I/D).

Cette nouvelle thématique a été amorcée par une étude de composés déjà synthétisés au laboratoire, avec comme composé de référence DSF(tBu)<sub>4</sub>-[1,2-*b*]-IF. Ces résultats, mis en évidence à l'ENS Cachan par les Drs C. Poriol et R. Métivier, ont montré que ce DSF-IF possède une première transition de phosphorescence à 490 nm. Ainsi, l' $E_T$  de cette molécule a été calculée à 2,52 eV, ce qui n'était pas suffisamment élevé pour être utilisé avec du FIrpic ( $E_T = 2,62$  eV), mais compatibles avec des dopants verts ( $E_T = 2,50$  eV). Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, les DSF-IF sont des dérivés de terphényles pontés. Ainsi les terphényles et les DSF-IF ont certaines propriétés en commun, et il a été rapporté que le niveau de l' $E_T$  des terphényles variait en fonction du lien : l' $E_T$  du *m*-terphényle étant supérieur à celui du *p*-terphényle (figure 7).<sup>18</sup> Suivant la tendance observée pour les terphényles, un nouveau DSF-IF méta "syn" a donc été synthétisé (h, schéma 4, chapitre 1), possédant des propriétés étrangement proches de celles de son isomère para "anti". Cependant, la principale différence s'observe sur les spectres d'émission à 77K, le premier pic de phosphorescence se trouvant à 448 nm ( $E_T = 2,76$  eV) pour l'isomère méta contre 490 nm ( $E_T = 2,50$  eV) pour l'isomère para. Ces travaux ont donc permis de montrer que des DSF-IF de type méta pourraient être utilisés en tant que matrice hôte pour du FIrpic.<sup>19</sup>

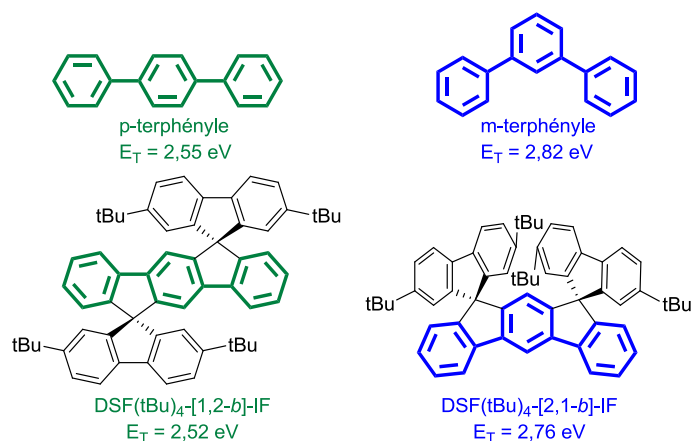


Figure 7.  $E_T$  des DSF-IF et terphényles *para* et *méta*

Les résultats des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont la suite directe de ces travaux, l'objectif était de préparer plusieurs matrices d'architecture méta en quantité suffisante pour pouvoir être intégrées dans des PhOLEDs. Les matrices envisagées ont inclus le DSF(tBu)<sub>4</sub>-[2,1-b]-IF (**A0**) déjà synthétisé, ainsi que les DSF-IF équivalents non-alkylé (figure 8).

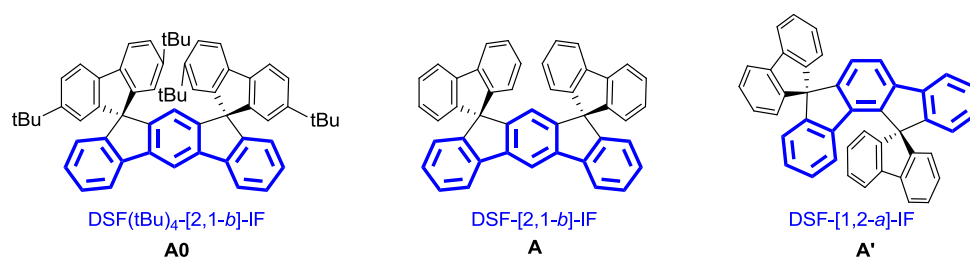


Figure 8. DSF-IF *méta* présentés dans ces travaux de thèse

## B) Synthèses des composés DSF-IF, IFdione et DHIF

### i) Synthèse des composés difluorénol-terphényle

Le schéma de rétrosynthèse des dérivés DSF-IF (**A**) et (**A'**) est présenté ci-dessous (schéma 1). Il se compose de deux voies ayant pour intermédiaire commun un dérivé difluorénol-terphényle (**4**) et (**4'**). La première approche consiste à former le terphényle (**3**) et à lui ajouter les unités fluorènes pour former (**4**). La seconde consiste à former un phényl-fluorenol (**7**) et à substituer un phényle par deux équivalents pour former (**4'**).

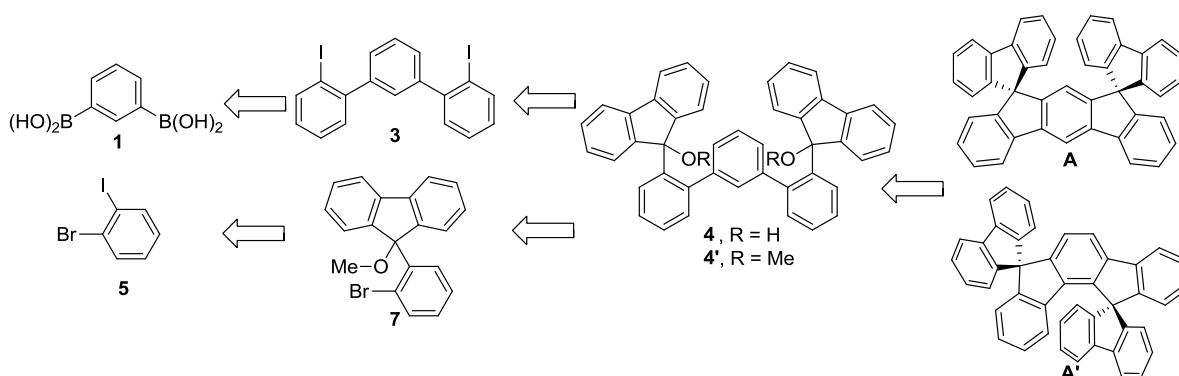
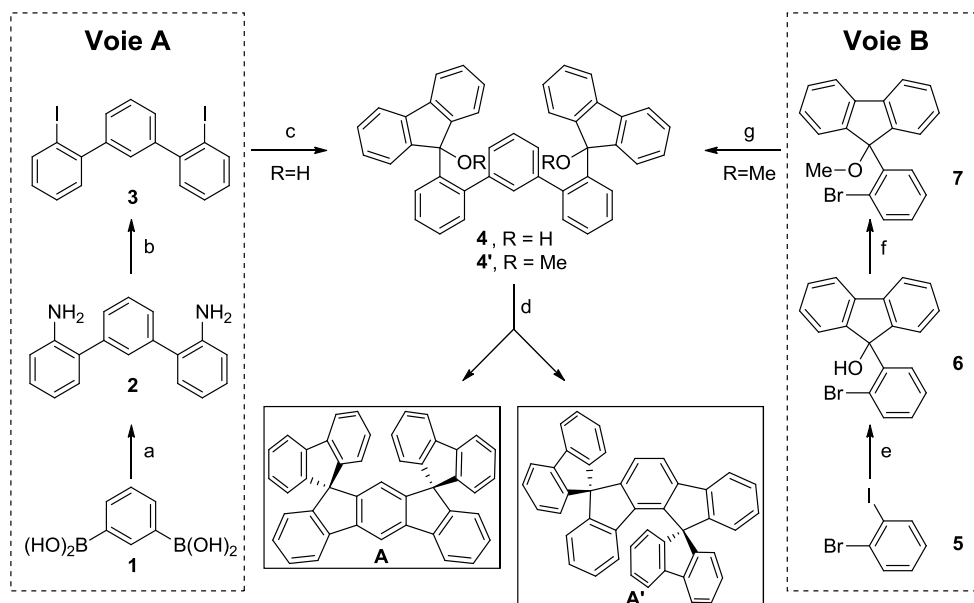


Schéma 1. Schéma de rétrosynthèse des DSF-[2,1-*b*]-IF (**A**) et DSF-[1,2-*a*]-IF (**A'**)

Afin de préparer le DSF-IF analogue non alkylé au DSF(tBu)<sub>4</sub>-[2,1-*b*]-IF (**A0**) précédemment publié,<sup>19</sup> une voie de synthèse similaire a été mise en place (voie A, schéma 2). La première étape de cette approche consiste en la synthèse du 2,2''-diamino-*m*-terphényle (**2**), par couplage de Miyaura-Suzuki entre deux équivalents de 2-bromo-aniline et d'un équivalent du diacide 1,3-benzenediboronique (**1**). Cette diamine (**2**) est isolée après 16h de réaction avec des rendements allant de 85% à 90%. Dans la seconde étape, les fonctions amines sont substituées par des atomes d'iode par réaction de Sandmeyer. Ainsi cette réaction permet de former initialement un double sel de diazonium avec le nitrite de sodium en milieu acide puis celui-ci est converti par l'action de l'iodure de potassium en 2,2''-diiodo-*m*-terphényle (DITP) (**3**). La réaction suivante utilise la réactivité des dérivés lithiés et requiert donc de basses températures (-80°C) ainsi qu'un suivi rigoureux des temps de réaction. Par action du *n*-butyllithium sur le DITP (**3**) on forme la molécule dilithiée qui est piégée par la 9-fluorénone quelques minutes plus tard. Cette réaction conduit à des rendements variables du fait de la difficulté de reproduire exactement les conditions opératoires et le difluorénol (**4**) est isolé avec des rendements avoisinant les 50%. Enfin, la dernière étape de cyclisation conduit aux deux isomères "syn" et "anti", cette réaction est détaillée plus bas. Cette voie de synthèse

adaptée des dérivés para permet de former l'intermédiaire final DITP (**3**) avec un rendement de 22%.



**a**) 2-bromoaniline, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, H<sub>2</sub>O reflux 88%, **b**) NaNO<sub>2</sub>, HCl, KI, H<sub>2</sub>O 60°C 53%, **c**) n-BuLi, 9-fluorénone, THF de -78°C à 20°C 47%, **d**) BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>, (Toluène, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, o-DCB, MeCN ou DMSO) (20°C ou reflux), **e**) iPrMgCl, 9-fluorénone, THF de -40°C à 20°C 85%, **f**) MeI, KOH, DMSO 20°C 96%, **g**) acide-1,3-benzène-diboronique, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, H<sub>2</sub>O 120°C 50%.

Schéma 2. Synthèse des DSF-[2,1-*b*]-IF (**A**) et DSF-[1,2-*a*]-IF (**B**)

Pour des raisons d'efficacité, une autre voie de synthèse a été développée (voie B, schéma 2), et les premiers travaux de recherche de cette thèse ont démarré sur cette synthèse. L'approche synthétique mise en place est en grande partie inspirée des travaux de l'équipe du Pr. Ohe,<sup>20,21</sup> qui a utilisé l'intermédiaire (**6**) pour préparer un dérivé de diindénothiophène dont la structure rappelle celle des DHIF.<sup>10,11</sup> Cette voie a fait l'objet d'une étude très approfondie.

- Synthèse du bromophényl-fluorénol (**6**)

La synthèse du bromophényl-fluorénol (**6**) a dans un premier temps été effectuée à partir du lithien du 1,2-dibromobenzène et de la 9-fluorénone (schéma 2). Malheureusement, les produits de réaction variaient beaucoup selon les différents essais, ainsi du n-butyl fluorénol (**6'**), du bromophényl-fluorénol (**6**), et du bromobiphényl-fluorénol (**6''**) ont pu être isolés (schéma 3, page suivante). La réaction est à chaque fois réalisée à -120°C, et dans ces conditions deux réactions sont en compétition. A -120°C, les réactions d'échange halogène métal ne sont pas immédiates, on a donc un mélange de nBuLi et de 2-bromophényllithium, or ce composé peut subir une élimination de bromure de lithium et former du benzyne immédiatement piégé par un autre équivalent de 2-bromophényllithium.<sup>22</sup> De cette façon, on

forme un bromo-biphényllithium, et ainsi 3 lithiens différents sont en solution et le même nombre de produits peut donc être isolé.

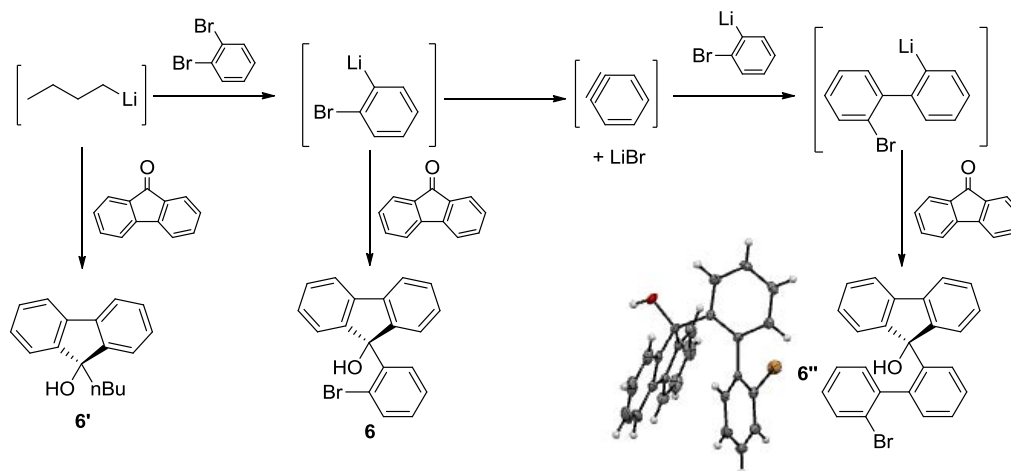


Schéma 3. Mécanisme de dimérisation du 2-bromophényllithium, et structure cristallographique de (6'') en ellipsoïde (50% de probabilité)

Ce problème a pu être contourné par l'utilisation d' $i\text{PrMgCl}$ , qui à  $-40^\circ\text{C}$  peut permettre un échange iode-magnésium avec le 2-bromo-iodobenzène (voie B, schéma 2). Le chlorure de 2-bromophénylmagnésium formé étant stable dans ces conditions, l'ajout de la 9-fluorénone à  $-40^\circ\text{C}$  ne produit aucune réaction et l'addition se produit lors du retour à température ambiante. Le bromophényl-fluorénol (**6**) est ainsi isolé après purification avec un rendement de 85%.

Un passage direct de l'intermédiaire (**6**) au difluorénol-terphényle (**4**) a également été tenté dans des diverses conditions de Miyaura-Suzuki. Après plusieurs tentatives, aucune des conditions utilisées ne montrait de réaction. Ceci a été attribué à la formation d'un palladacycle stable, se formant après l'addition oxydante de (**6**) et une élimination d' $\text{HBr}$  par le milieu basique (schéma 4).

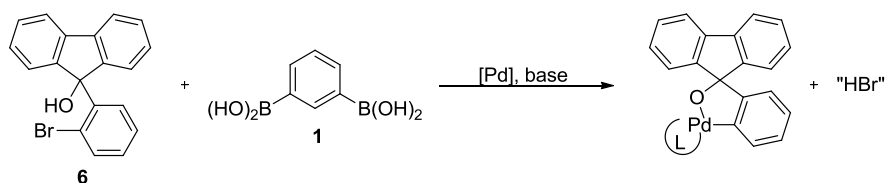


Schéma 4. Réaction supposée de neutralisation du catalyseur

- Synthèse du bromophényl-méthoxyfluorène (**7**)

Afin de limiter la formation de cet intermédiaire désactivant le Pd en catalyse, une protection de la fonction alcool a été réalisée. Le but étant de pouvoir réaliser une réaction de couplage croisé afin de former un analogue protégé du difluorénol-terphényle (**4**). Cependant

l'objectif initial était d'obtenir **(4)**, il fallait donc être en mesure de déprotéger les fonctions alcools une fois le couplage réalisé. Or les difluorénols ne sont pas stables en milieu acide, du fait de la réaction de substitution électrophile aromatique qui conduit à la formation des DSF-IF. Il a donc été choisi de protéger les fonctions alcools par des groupements labiles en milieu basique (figure 9).

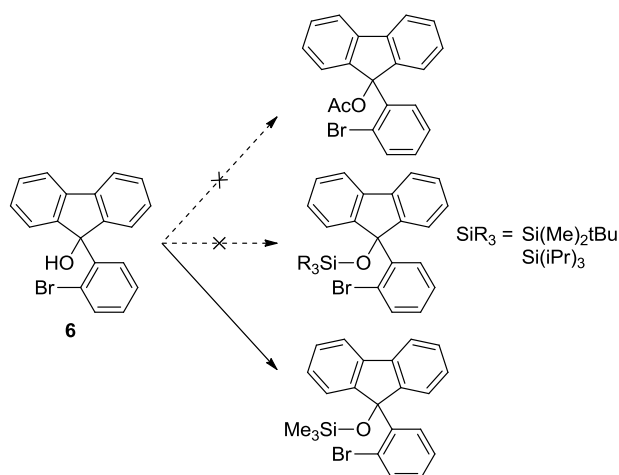


Figure 9. Réactions de protection de **(6)** étudiées

Des conditions ont d'abord été essayées pour protéger la fonction alcool avec un groupement acétyle et donc former un ester.<sup>23</sup> L'avantage de ce groupement est qu'il est labile en milieu très basique et donc qu'il résistera aux conditions douces du couplage de Miyaura-Suzuki ( $\text{Pd(dppf)Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$  66°C). Plusieurs conditions ont ainsi été utilisées avec l'anhydride acétique ou le chlorure d'acyle, seule l'association de ce dernier avec le nitrate d'argent provoquait une réaction. Cependant cette réaction très exothermique n'a conduit qu'à la dégradation du bromophényl-fluorénol **(6)**.

Tableau 1. Conditions de protection de **(6)**

Groupement protecteur	-CO(CH <sub>3</sub> )				-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> tBu	-Si(iPr) <sub>3</sub>	Si(Me) <sub>3</sub>
Conditions	Ac <sub>2</sub> O Lutidine	AcCl ZnCl <sub>2</sub>	AcCl NBS	AcCl AgNO <sub>3</sub>	TBDMSCl NEt <sub>3</sub> DMAP	TIPSCl NEt <sub>3</sub> DMAP	TMSCl NEt <sub>3</sub> DMAP
Résultat	0%	0%	0%	destruction	0%	0%	96%

La formation d'un ester ne pouvant avoir lieu sur cette position, l'introduction de groupement silyles a donc été étudiée, cette possibilité ayant été étudiée par le groupe de Ohe.<sup>20</sup> Il en résulte que les groupements encombrés tert-butyldiméthylsilyle (TBDMS) et triisopropylsilyl (TIPS) (résistants en milieu faiblement basique) ne peuvent pas être

introduits sur cet alcool tertiaire, lui-même très encombré. Seul le groupement triméthylsilyl (TMS) a été finalement aisément introduit avec un rendement de 96%.

Malheureusement, le groupement TMS n'étant pas assez résistant aux bases, il devenait labile dans les conditions du couplage ( $\text{Pd(dppf)Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$   $66^\circ\text{C}$ ), seules de faibles quantités de difluorénol-terphényle (**4**) ont été ainsi isolées après couplage. Du fait des nombreuses réactions parasites de cette réaction de couplage, les rendements n'étaient pas reproductibles (17% au maximum).

Il a donc finalement été choisi d'utiliser un groupement non labile en milieu basique, la fonction alcool de (**6**) a donc été protégée par un groupement méthyle conduisant à (**7**) avec un rendement de 96% (f, schéma 2).

- Synthèse du diméthoxyfluorène-terphényle (**4'**)

Cette dernière étape consiste en un couplage de Miyaura-Suzuki entre le diacide 1,2-benzène diboronique et deux équivalents de bromophényl-méthoxyfluorène (**7**). Lorsque des conditions "classiques" ( $\text{Pd(dppf)Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$   $66^\circ\text{C}$ ) sont utilisées, seuls les réactifs de départ sont obtenus. Cependant l'utilisation du DMF à la place du THF et l'augmentation de la température de réaction à  $120^\circ\text{C}$  a permis la formation du diméthoxyfluorène-terphényle (**4'**) avec un rendement de 50% (g, schéma 2). Cette forte dépendance à la température peut être imputée à la difficulté pour le catalyseur de faire l'addition oxydante, du fait de l'encombrement causé par le fluorène.

## ii) Synthèse des isomères DSF-IF (A) et (A')

Une fois les difluorénols (**4**) et (**4'**) isolés, une double substitution électrophile aromatique a été effectuée sur ces composés. Lors de cette réaction il est possible de former deux isomères : le DSF-[2,1-*b*]-IF (méta "syn") et le DSF-[1,2-*a*]-IF (méta "anti"). Le mécanisme de cette double cyclisation est présenté ci-dessous.

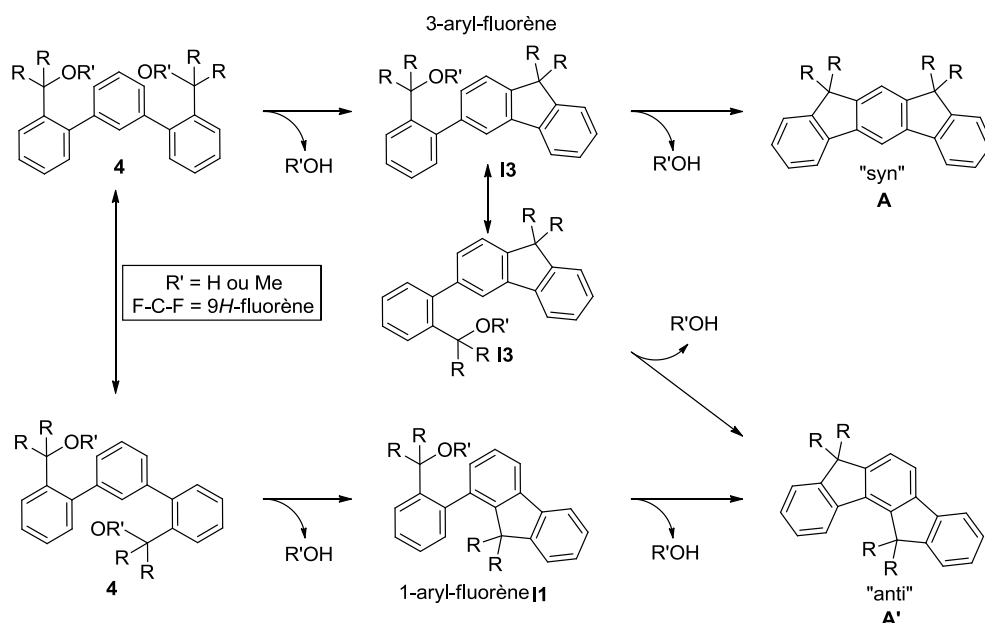


Schéma 5. Mécanisme de formation des DSF-IF méta

La première cyclisation peut tout d'abord avoir lieu sur deux positions différentes et former soit des analogues de 3-phényl-fluorène (**I3**) soit de 1-phényl-fluorène (**I1**) (schéma 5). La cyclisation de l'intermédiaire (**I1**) ne peut que former l'isomère "anti" (**A'**), alors que dans le cas de (**I3**) les deux isomères "syn" (**A**) et "anti" (**A'**) peuvent être formés.

- Etude du mécanisme de cyclisation

Afin de pouvoir mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu lors de cette réaction chimique, une étude sur les conditions expérimentales a été réalisée en faisant varier l'unité fluorène, les solvants et les températures de réaction. Ce type d'étude avait déjà été mené pour les dérivés para.<sup>13</sup> Les conditions standards d'étude étaient : 10 mg de terphényle (**4**) ont été dissout dans 7,5 mL de solvant. La solution est ensuite agitée 5 min à la température d'étude puis 4  $\mu$ L de  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  sont ajoutés et la réaction est poursuivie 30 min à la même température. Ensuite, le solvant est évaporé et le résidu brut est entièrement redissout dans un solvant deutéré puis analysé en RMN  $^1\text{H}$ , afin de déterminer le ratio d'isomères formés. On peut noter que la durée de réaction est largement surestimée car 1 minute après l'ajout de l'acide, il n'y a plus de traces d'autres composés hormis les deux isomères finaux en CCM. Comme on peut le voir dans la figure ci-dessous, les deux isomères sont facilement identifiables, l'isomère syn possède en effet 2 singulets identifiables à 8,5 ppm et 6,1 ppm et d'une façon générale la molécule étant symétrique ses pics sont plus intenses (figure 10).



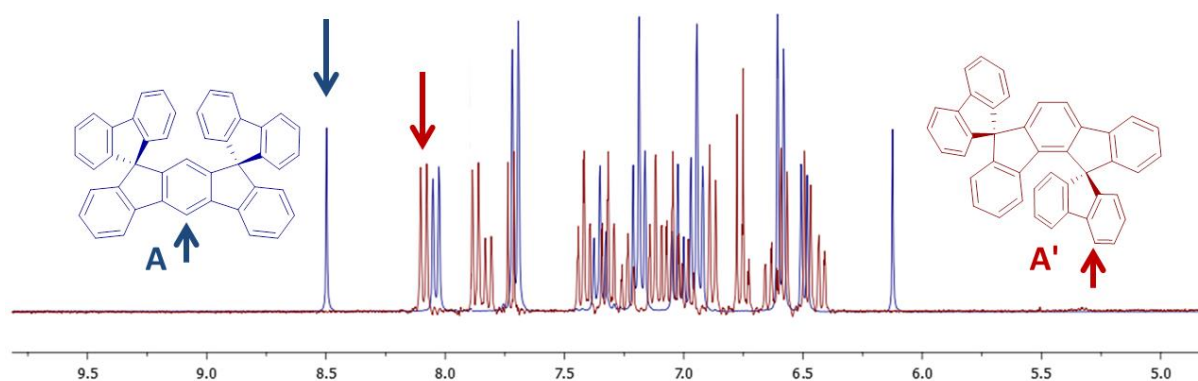


Figure 10. Spectres RMN  $^1\text{H}$  des DSF-IFs *mé*ta (A) et (A') dans le THF- $d_8$ , les flèches montrent les signaux utilisés pour la mesure du ratio des isomères

Cette étude de la régiosélectivité de la réaction a été menée sur les dérivés DSF-IF non substitués (**A**) et (**A'**), et également sur les dérivés DSF(*t*Bu) $_4$ -IF. Les ratios de formation des isomères ont été déterminés par intégration du signal le plus déblindé de chaque molécule afin d'évaluer leur intensité le plus précisément possible, en tenant bien évidemment compte du nombre de protons impliqués (1 pour les isomères "syn" et 2 pour les isomères "anti"). On peut noter que pour les composés contenant des *t*Bu, le ratio mesuré grâce aux signaux des pics aromatiques et le ratio calculé grâce aux signaux des méthyles sont identiques.

Des études ont donc été effectuées dans différents solvants de nature et de polarité différentes à température ambiante. Les ratios ont été ensuite mesurés dans les mêmes solvants mais à une température de réaction (*Tr*) proche de la température d'ébullition du solvant. Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 2 ci-dessous. D'une manière générale, les réactions ne sont pas sélectives et il n'y a pas de sélectivité franche comme celle qui avait été observée avec les dérivés para.<sup>13</sup> D'autre part, dans la majorité des conditions, l'isomère "syn", moins contraint stériquement, est formé préférentiellement.

Tableau 2. Ratio de formation des isomères [2,1-*b*] (*mé*ta "syn") et [1,2-*a*] (*mé*ta "anti")

	$\epsilon^a$	<i>Tr</i> <sup>b</sup>	R = 9H-fluorène		R = 2,7-di( <i>t</i> Bu)-9H-fluorène	
			<i>T</i> <sup>o</sup> = 20°C	<i>T</i> <sup>o</sup> = <i>Tr</i>	<i>T</i> <sup>o</sup> = 20°C	<i>T</i> <sup>o</sup> = <i>Tr</i>
toluène	2.38	111	63 / 37	59 / 41	82 / 18	76 / 24
o-dichlorobenzène	9.93	150	68 / 32	63 / 37	88 / 12	83 / 17
dichlorométhane	9.08	40	65 / 35	65 / 35	82 / 18	80 / 20
acétonitrile	36.6	82	58 / 42	57 / 43	76 / 24	74 / 26
diméthylsulfoxyde	48.0	150	55 / 45	46 / 54	73 / 27	65 / 35

a<sup>1</sup> constante diélectrique en C.V<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, b<sup>1</sup> Température de réaction en °C.

- Effet de la substitution

Les études réalisées montrent que dans le cas de la substitution du fluorène par les groupements terbutyles, la proportion de l'isomère "anti" est toujours inférieure à celle observée dans le cas du dérivé non alkylé. Par exemple, lorsque la réaction de substitution électrophile aromatique est menée dans le toluène à température ambiante, la proportion de l'isomère "anti" est de 37% dans le cas du 9H-fluorène et de 18% dans le cas du 2,7-di(tBu)-9H-fluorène. Cette différence de régiosélectivité est vraisemblablement due à l'encombrement induit par la présence des groupements tBu.

- Effet de la permittivité diélectrique du solvant

L'étude à température ambiante (20°C) va permettre de renseigner sur l'influence de la polarité (quantifiée par la permittivité diélectrique) du solvant sur le ratio de formation des isomères. En effet, dans ces réactions le fait que la charge des carbocations soit plus ou moins stabilisée, par interaction avec le solvant, va influencer le mécanisme de la réaction, et donc le ratio d'isomères obtenus. Dans ces résultats on peut observer une augmentation de la proportion de l'isomère "anti", lorsque la polarité du solvant est augmentée. En effet, la proportion de l'isomère "anti" dans les solvants "faiblement" polaires (toluène, dichlorobenzène, dichlorométhane) est inférieure à celle obtenue dans des solvants "moyennement" polaires (acétonitrile). Cette proportion atteint un maximum dans le solvant le plus polaire: le diméthylsulfoxyde. Mais cette évolution n'est pas claire au sein des solvants à faible polarité, en effet l'ordre croissant pour le ratio est différent de celui de la permittivité diélectrique. Il est possible qu'avec une faible polarité, d'autres effets deviennent non-négligeables, particulièrement les interactions entre systèmes  $\pi$ . Car si on retire les solvants aromatiques (dichlorobenzène et toluène) de la série, on observe une évolution linéaire du ratio en fonction de la permittivité diélectrique (bleu, figure 11). Cette hypothèse d'interaction entre les systèmes aromatiques du solvant et du substrat avait déjà été évoquée par l'équipe sur les dérivés para, sans malheureusement avoir pu être prouvée.

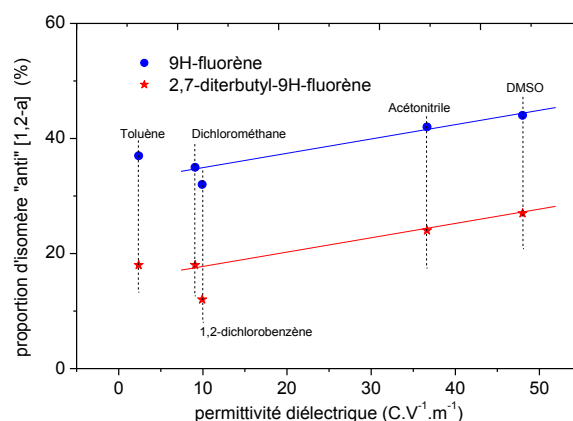


Figure 11. Evolution de la proportion de l'isomère "anti" en fonction de la permittivité diélectrique du solvant

- Effet de la température

La seconde étude, dans laquelle la température de réaction a été augmentée ( $T^{\circ} = Tr$ , tableau 2), va permettre de savoir quel paramètre, entre la température et la polarité, influence le plus le ratio de formation de isomères. D'une manière générale, la proportion de l'isomère "anti" est plus élevée lorsque la réaction est faite à  $T^{\circ} = Tr$ , que la proportion de la réaction faite à température ambiante. Là encore, si on exclut les solvants aromatiques, on observe une évolution linéaire du ratio avec la température de réaction. Ceci nous indique que malgré les différences en termes de polarité, c'est la température qui joue un rôle prépondérant dans la formation de l'isomère "anti". Par exemple, dans le cas de la réaction du composé non substitué fait dans le dichlorométhane, la proportion de l'isomère "anti" n'évolue pas entre 20°C et 40°C. A l'inverse lorsque cette réaction est faite dans le diméthylsulfoxyde, il y a une augmentation du ratio de l'isomère "anti" qui passe de 45% à 54%.

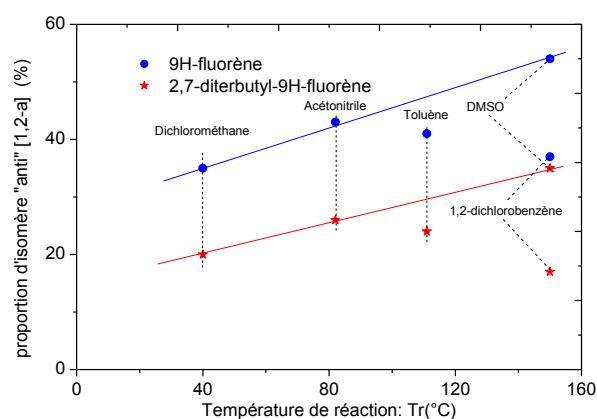


Figure 12. Evolution de la proportion de l'isomère "anti" en fonction de la température de réaction ( $Tr$ )

L'étude de cette réaction de substitution électrophile aromatique nous a permis de tirer trois tendances. La proportion de l'isomère "anti" augmente :

- Lorsque les fluorènes ne sont pas substitués.
- Lorsque le solvant est polaire
- Lorsque la température de réaction est élevée.

Cette constatation a permis une synthèse quasi-régiosélective (99%) du DSF(tBu)<sub>4</sub>-[2,1-b]-IF (**A0**) en réalisant une cyclisation dans le toluène à -20°C.

- Etude par modélisation moléculaire (DFT)

Afin d'approfondir la compréhension du mécanisme de cette réaction, une étude par DFT a été réalisée. Cette étude consiste à calculer l'énergie des différents intermédiaires de la réaction ainsi que l'énergie des états de transition qui nous informe de l'énergie nécessaire pour passer d'un intermédiaire à un autre.

Ainsi, pour la première cyclisation nous pouvons voir que le mécanisme se découpe en deux voies:

- une voie pro 1 qui conduira à un 1-aryl-fluorène (I1)
- une voie pro 3 qui mène à la formation d'un 3-aryl-fluorène (I3)

Chaque voie étant décomposée en 3 constituants: le carbocation alkyle (C1 ou C3), le carbocation arénium (W1 ou W3) et le produit cyclisé après la perte d'un proton et réaromatisation (I1 ou I3) (schéma 6).

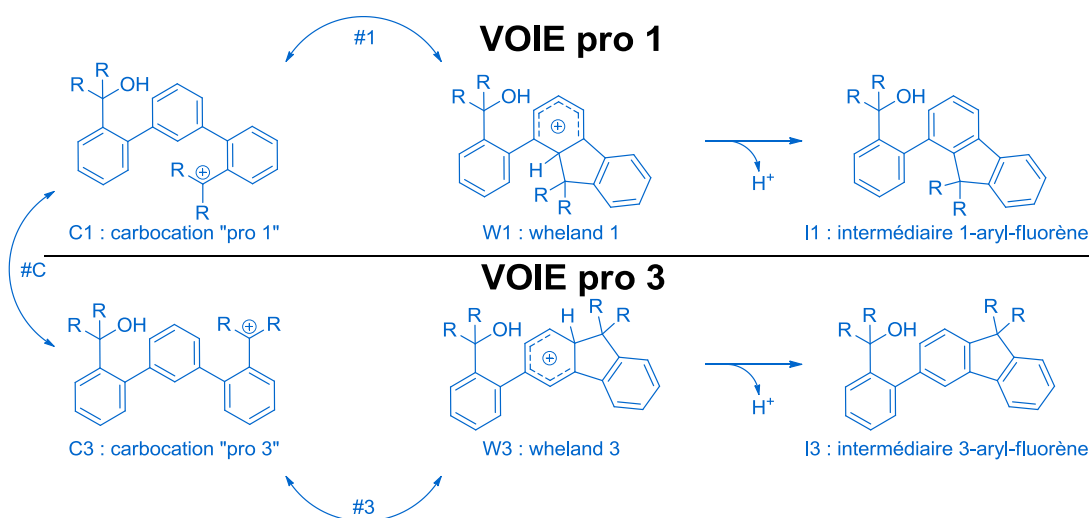


Schéma 6. Mécanisme postulé de la première cyclisation, R-C-R = 9H-fluorène

Les calculs DFT (B3LYP / 6-31G\*) ont donc porté sur ces 6 espèces (C1, C3, W1, W3, I1, et I3) et leurs intermédiaires (#C, #1, et #3), seuls les états de transition entre Wx et Ix n'ont pas pu être calculés à cause de la perte d'un proton lors de la réaction.

La figure 13 résumant les premiers résultats montre que les deux voies sont assez proches en énergie, les intermédiaires de la voie pro 1 ayant une énergie légèrement supérieure à celles des intermédiaires de la voie pro 3. On peut cependant noter que l'énergie d'activation pour passer du carbocation en position benzylique au carbocation arénium ( $E_{\text{activation}} = E(\#x) - E(Cx)$ , avec  $E$  l'énergie totale de la molécule) est légèrement supérieure dans le cas de #3 (44 KJ/mol, contre 42 KJ/mol pour #1). Enfin, on peut noter une différence de 20 KJ/mol entre les énergies des deux espèces monocyclisées, l'énergie du 3-aryl-fluorène étant la plus basse. Les dérivés 1-aryle sont thermodynamiquement moins stables que les 3-aryle, probablement à cause de l'encombrement stérique induit par la substitution en position 1 du fluorène.

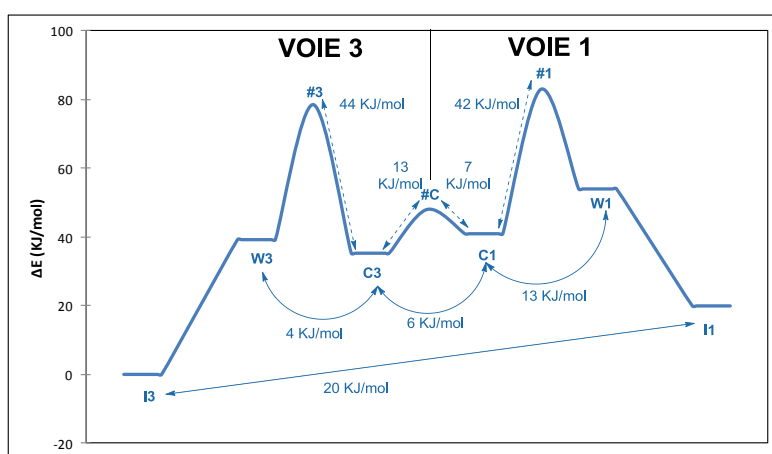


Figure 13. Diagramme d'énergie de la première cyclisation dont le mécanisme est représenté schéma 6

La modélisation de la seconde cyclisation doit être envisagée à partir des carbocations CS et CA, issus de I3 par départ d'un hydroxyde et de CA2, issu de I1. Les nouveaux carbocations aréniums issus de CS et CA sont WS, conduisant par la voie syn à la formation du DSF-[2,1-*b*]-IF (**A**), et WA conduisant par la voie anti à la formation du DSF-[1,2-*a*]-IF (**A'**). En ce qui concerne CA2, seule la voie "anti" est à envisager du fait de la seule position possible de la fermeture du cycle et elle conduit de nouveau au DSF-IF (**A'**). Pour la seconde cyclisation, nous avons une construction similaire avec 6 espèces issues du 3-aryl-fluorène réparties en deux voies "syn" et "anti". Dans le cas du 1-aryl-fluorène, il n'y a que 3 espèces du fait qu'il n'y a qu'une seule position possible de réaction, cette voie formera donc exclusivement le composé "anti" (schéma 7).

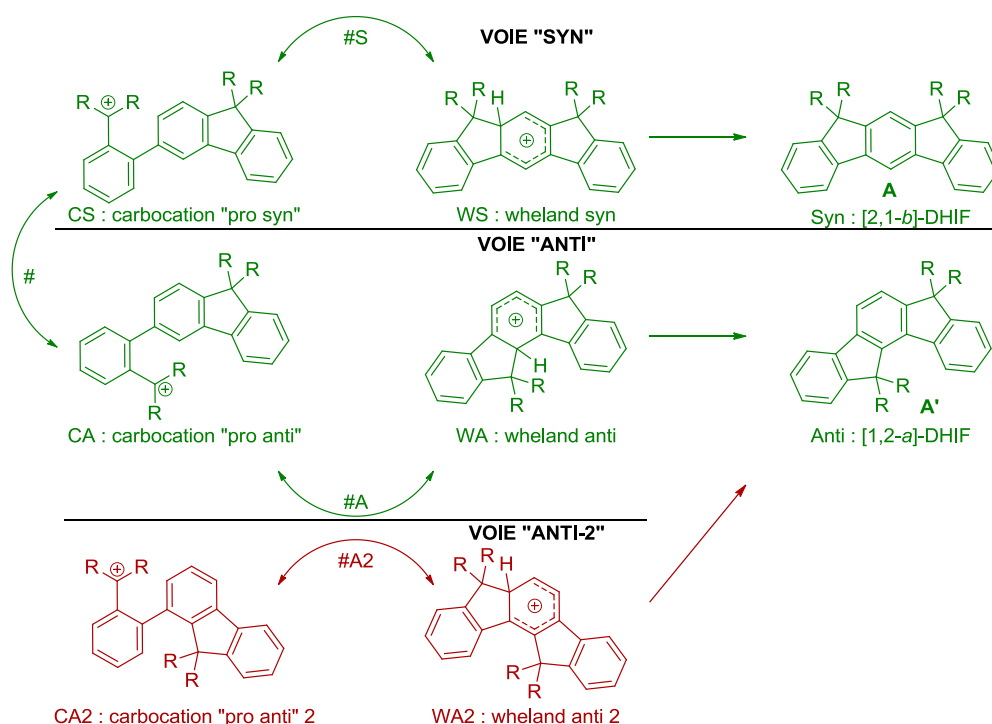


Schéma 7. Mécanisme postulé de la seconde cyclisation, R-C-R = spiro-fluorène

Pour la seconde étape de cyclisation du 3-aryl-fluorène, dont le diagramme d'énergie est présenté figure 14, on peut noter que la voie "syn" est nettement favorisée (les énergies des états de transition étant plus petits dans le cas "syn" que dans le cas "anti") . En effet, on peut voir en comparant l'énergie des intermédiaires, que l'ion arénium "syn" (WS) est plus stable que son carbocation correspondant (CS), lui-même est plus stable que le carbocation "pro anti" (CA) et que l'arénium correspondant (WA). Cette tendance s'observe également dans les énergies d'activation, puisque l'énergie nécessaire pour passer du carbocation à l'arénium est plus de 2,5 fois plus grande dans le cas "anti" (entre CA et #A). Ce paramètre semble capital dans la sélectivité de la réaction. Enfin, on peut noter que les deux isomères finaux n'ont pas la même énergie "l'anti" étant légèrement moins stable. Ce paramètre ne doit pas avoir d'importance, étant donné la nature irréversible de la réaromatisation.

Pour la voie 1-aryl-fluorène, les énergies n'ont pas d'importance particulière étant donné que la réaction est régiosélective en faveur de l'isomère "syn" (A). On peut toutefois noter que bien qu'ils soient similaires les carbocations (CA) et aréniums (WA) des deux voies sont très différents, le carbocation (CA2) étant peu stable comparé à son analogue (CA).

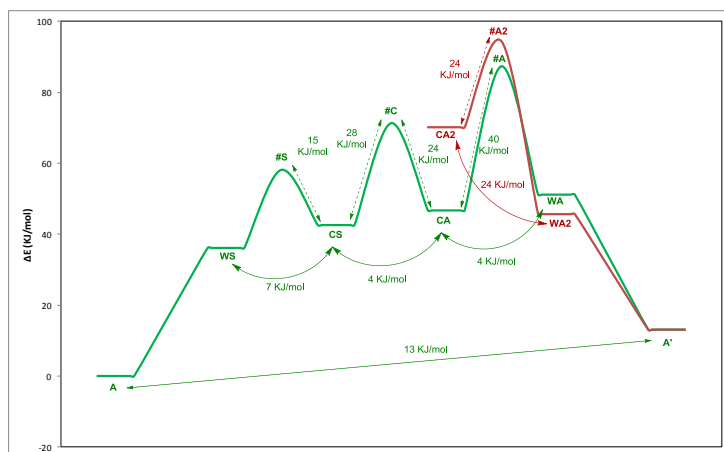


Figure 14. Diagramme d'énergie de la seconde cyclisation dont le mécanisme est représenté schéma 7

De ces calculs DFT nous pouvons tirer deux principales informations :

- La première cyclisation semble légèrement favoriser la formation des 3-aryl-fluorènes
- La seconde cyclisation semble sélective dans la voie 1-aryl comme dans la voie 3-aryl: En effet, le 3-aryl-fluorène formera des composés "syn", et le 1-aryl-fluorène conduira à la formation de composé "anti".

Par comparaison avec les données expérimentales, on voit clairement que la modulation du ratio de formation des isomères par le solvant est faible, et que la proportion des isomères est quasi-identique. Nous pensons donc que le ratio "syn"/"anti" final, est identique au ratio "3-aryl"/"1-aryl" de la première cyclisation. En effet, lors de la première cyclisation, il n'y a qu'une différence énergétique faible entre la voie-1 et la voie-3. Ainsi le changement des conditions expérimentales va permettre de faire évoluer sensiblement le ratio de formation des intermédiaires "1-aryl-fluorène" et "3-aryl-fluorène". A l'inverse la seconde cyclisation semble sélective et ainsi le ratio "3-aryl"/"1-aryl" sera identique au ratio "syn"/"anti" final. Bien évidemment sans possibilité d'isoler les intermédiaires réactionnels, il est impossible d'affirmer avec une complète certitude la nature exacte du mécanisme.

Les calculs DFT de la cyclisation du difluorénol-terphényle à groupements 2,7-di(tBu)-9H-fluorène ne sont pas encore réalisés, cependant, nous supposons que les diagrammes d'énergie des intermédiaires réactionnels seront similaires. Afin d'expliquer la plus grande sélectivité pour l'isomère "syn", nous pouvons supposer que soit l'intermédiaire (#1) est plus énergétique que dans le cas du fluorène non substitué, soit l'énergie de l'intermédiaire (#3) est plus faible.

Cette étude DFT nous a donc apporté des éléments validant l'hypothèse que le ratio de formation des isomères est fixé lors de la première cyclisation, et que la seconde cyclisation est régiosélective. Cette caractéristique sera retrouvée plus tard (Chapitre 2.III.B) lors de l'étude de la substitution électrophile aromatique intramoléculaire d'un dérivé terphényle-diester en d'indénofluorène-diones "syn" et "anti".

- Bilan

Suite à cette partie synthèse, les isomères DSF-IF (**A**) et (**A'**) ont pu être isolés par chromatographie après plusieurs mois de travail sur les conditions de séparation. A la lumière de l'étude mécanistique, les cyclisations ont donc été faites dans le DMSO à 150°C afin d'avoir un ratio "syn"/"anti" similaire.

Ces deux isomères ont ensuite été complètement caractérisés par des expériences de spectroscopie RMN, afin que chaque signal soit attribué au proton correspondant. Tout d'abord on peut remarquer que le spectre de l'isomère "syn" (**A**) comporte 10 signaux la molécule étant de symétrie  $C_{2v}$ , alors que celui l'isomère "anti" (**A'**) de symétrie  $C_s$  comporte 18 signaux (figure 10). Une autre caractéristique à laquelle notre groupe s'est particulièrement intéressé est l'allure du spectre HMBC du/des carbone(s) spiro. C'est cette caractéristique qui avait permis en 2008, la différentiation des isomères para "syn" et "anti".<sup>24</sup>

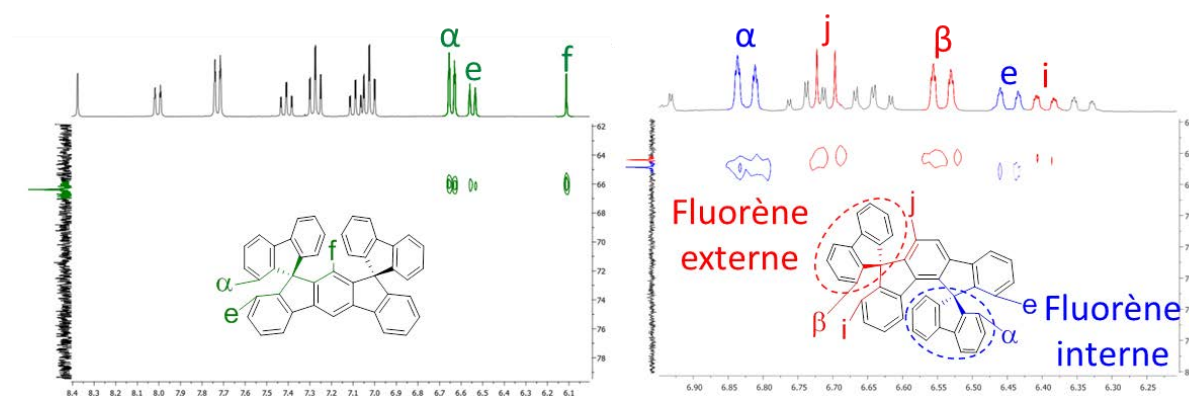


Figure 15. Portion de spectres HMBC des DSF-IF (**A**) gauche, et (**A'**) droite, en solution dans le  $CD_2Cl_2$

Pour les dérivés méta (figure 15), l'isomère "syn" possède un seul carbone spiro résonnant à 66,2 ppm ( $CD_2Cl_2$ ) conduisant à deux taches de corrélation avec 2 protons du corps DHIF et 1 proton du corps fluorène. Pour l'isomère "anti" il y a deux carbones spiro différents: celui du fluorène "externe" est corrélé avec 3 protons (i, j et  $\beta$ ) et celui du fluorène "interne" à 66,9 ppm ( $CD_2Cl_2$ ) qui n'est corrélé qu'avec 2 (e et  $\alpha$ ). A noter, pour (**A'**), l'unité fluorène et son pont spiro sont qualifiés soit d'interne (bleu, figure 15), soit d'externe (rouge,



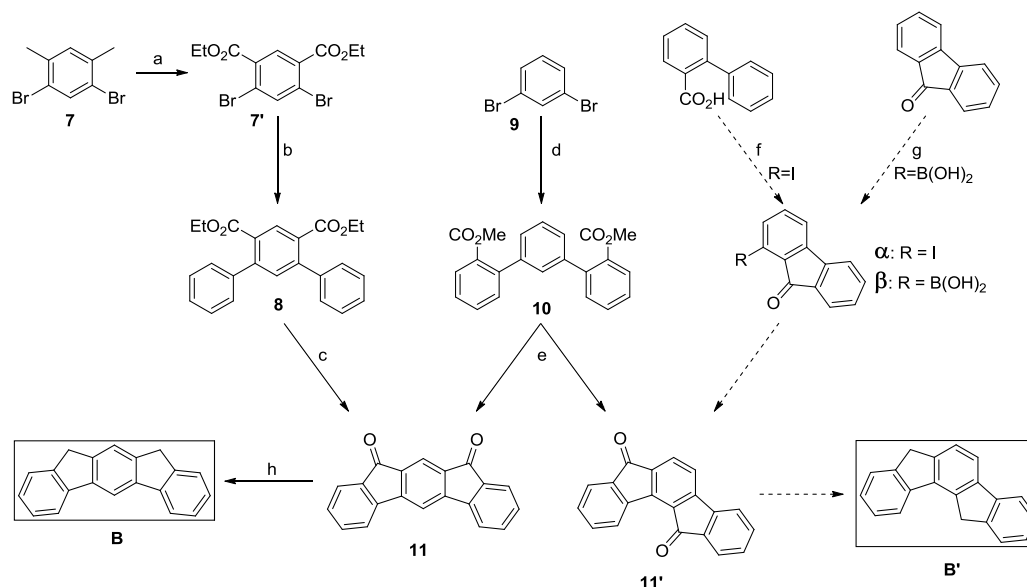
figure 15) en fonction de leur position par rapport au DHIF. Cette notion interne/externe sera retrouvée dans un autre dérivé DHIF méta "anti" (**E'**), dans la partie III.

Pour le reste de la caractérisation, ces deux isomères ne présentent pas de bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge et aucun point de fusion ne peut être mesuré, la destruction de molécules se produisant vers 333°C pour (**A**) et vers 211°C pour (**A'**). Ce sont des molécules apolaires, qui ont donc une migration similaire sur silice ( $R_f \sim 0,5$  / 5% AcOEt : 95% pentane), l'isomère "anti" (**B**) ayant le  $R_f$  le plus élevé. Enfin, ces deux isomères ont des solubilités similaires avec une affinité pour les solvants de polarité moyenne ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , AcOEt, THF), la saturation est atteinte vers  $15 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans le THF.

Ces deux composés ainsi que l'analogue  $\text{DSF}(\text{tBu})_4$ -[2,1-b]-IF (**A0**) ont donc pu être synthétisés à l'échelle du gramme. Leur intégration comme couche active dans des diodes ainsi que l'étude des propriétés de (**A**) et (**A'**) sera discutée plus bas.

### iii) Indénofluorène-diones et dihydroindénofluorènes

Comme expliqué dans le chapitre 1, les indénofluorène-diones (**11**) et (**11'**) font partie des principaux intermédiaires lors de la synthèse de composés indénofluorènes. Dans notre cas, l'intérêt principal pour ces composés est dû au fait qu'ils sont des intermédiaires indispensables à la préparation des DHIF méta (**B**) et (**B'**) (schéma 8).



**a)**  $\text{KMnO}_4$ , NaOH, tBuOH,  $\text{H}_2\text{O}$  reflux 71% puis MsOH, EtOH reflux 78%, **b)** acide phénylboronique,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$  reflux 95%, **c)** MsOH  $120^\circ\text{C}$  >99%, **d)** acide 2-(méthoxycarbonyl)phénylboronique,  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$  reflux 80%, **e)** MsOH  $120^\circ\text{C}$  >99% après réaction, 13% global après séparation, **f)** sBuLi,  $\text{I}_2$ , THF de  $-78^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$  73% puis MsOH  $60^\circ\text{C}$  92% **g)** N-méthyl-pipérazide de lithium, nBuLi,  $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , THF, de  $20^\circ\text{C}$  à reflux, **h)**  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , KOH, diéthylène glycol  $180^\circ\text{C}$  90%.

Schéma 8. Synthèse des IF-dione et DHIF méta

La synthèse des IF-diones méta (**11**) et (**11'**) a été explorée dans l'équipe à partir de 2012 lors du stage de licence 3 de Benjamin Blot. L'objectif était de préparer et de séparer un mélange d'indéno[2,1-*b*]fluorène-5,7-dione (méta "syn") (**11**) et d'indéno[1,2-*a*]fluorène-7,12-dione (méta "anti") (**11'**) (d et e, schéma 8). Le diester-terphényle (**10**) peut donc être préparé à partir du 1,3-dibromobenzène (**9**) par un couplage croisé de Myiaura-Suzuki, cet intermédiaire est ensuite cyclisé pour former un mélange 1:1 des deux isomères (**11**) et (**11'**). Jusqu'ici le rendement global est de 80%, le principal problème de cette voie de synthèse vient de la nécessité de séparer les deux isomères (**11**) et (**11'**). En effet, ces deux diones ont des solubilités similaires dans les solvants organiques courants et une forte affinité avec la silice. Ainsi malgré le fait que ces deux composés migrent sur gel de silice avec des rapports frontaux assez différents, seul 1/8 de la quantité engagée parvient "à sortir" de la colonne, le reste y restant "piégé". Des modifications chimiques du mélange des deux isomères (**11**) et (**11'**) en dérivés cétals, thiocétals ou en DHIF ont été effectuées, la séparation des nouveaux mélanges d'isomères n'a pas été plus facile puisque les dérivés cétals/thiocétals ont la même affinité pour la silice et les dérivés réduits (**B**) et (**B'**) ne sont pas séparables (figure 16).

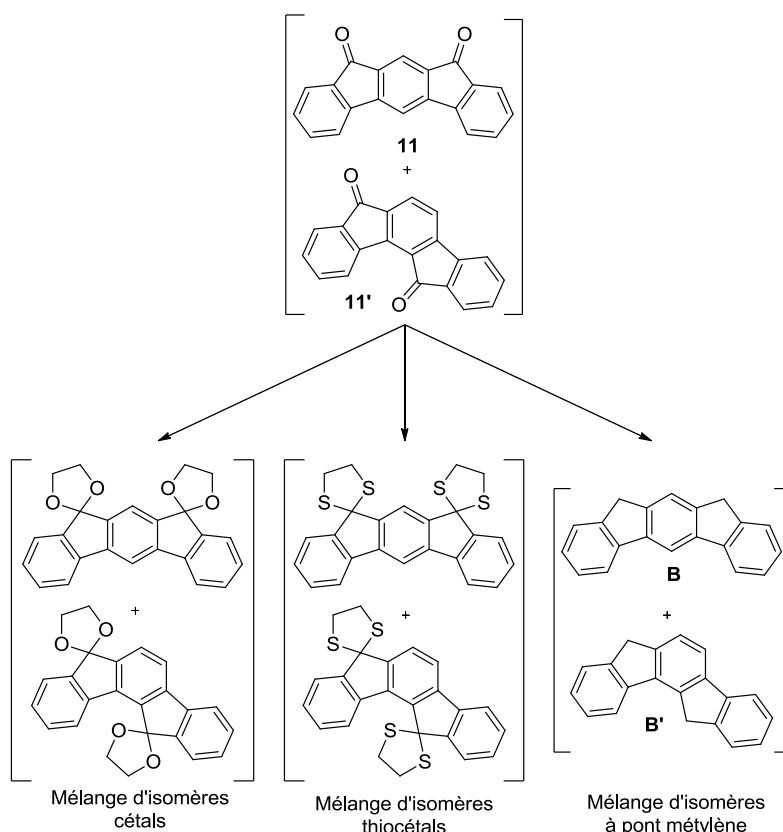


Figure 16. Modifications chimiques du mélange (**11**), (**11'**), afin de séparer les isomères

Au final, cette voie de synthèse s'est avérée infructueuse puisqu'il n'est possible d'isoler (**11**) et (**11'**) qu'avec des rendements médiocres de 4 % et 6 % respectivement. Ceci a

donc orienté nos approches synthétiques vers des synthèses sélectives des cétones (**11**) et (**11'**).

Ces travaux se sont poursuivis lors du stage de 3<sup>ème</sup> année d'école d'ingénieur de Michèle Chevrier en 2011 lors duquel une voie de synthèse de (**11**) a été adaptée de celle rapportée par Dow Chemical® en 2010 (a, b, et c schéma 8).<sup>25</sup> Les fonctions méthyles du 4,6-dibromo-m-xylène (**7**) sont dans un premier temps oxydées en acide par du permanganate de potassium puis une estérification est réalisée dans l'éthanol. Le dérivé diester dibromé (**7'**) ainsi obtenu est ensuite couplé avec 2 équivalents d'acide phénylboronique pour former le diester-terphényle (**8**). Celui-ci est ensuite cyclisé en présence d'acide méthanesulfonique, cette fois la substitution sur le cycle central empêche la formation d'autres isomères que le [2,1-*b*] (méta "syn"). Par cette voie de synthèse sélective, l'indéno[2,1-*b*]fluorène-5,7-dione (**11**) est isolée avec un rendement global de 55%.

En parallèle, mes travaux ont consisté à trouver des conditions de synthèse sélective de l'autre isomère: l'isomère "anti" (**11'**). A ce moment peu d'exemples rapportant la formation exclusive de ce composé existaient dans la littérature.<sup>26-28</sup> Sur les synthèses rapportées, la plus viable semblait être l'oxydation du benzo[*e*]acephenanthrylène (voir chapitre 1/III/C, schéma 3, voies d et e) mais le réactif de départ est aujourd'hui excessivement cher (benzo[*b*]fluoranthène, 1660€/1g, Sigma-Aldrich® 07/2014). Cette voie est donc difficilement viable pour une synthèse multigramme. En se basant sur la chimie développée jusqu'ici dans le groupe, on peut voir que la difficulté de synthèse de l'isomère [1,2-*a*] est due à la nécessité d'obtenir un intermédiaire fluorénone substitué en position 1 qui cycliserait exclusivement en isomère "anti". Mais là encore, les publications rapportant des dérivés de fluorène ou de fluorénone substitués en position 1 sont rares. Deux exemples ont été trouvés dans la littérature (f et g, schéma 8). Le premier consistait à synthétiser la 1-iodo-fluorénone (**α**),<sup>29</sup> cependant les conditions utilisées n'ont pas pu être reproduites et ont conduit à la formation de composés avec divers degrés d'iodation. Dans un second temps, une autre réaction de formation de l'acide 9-oxo-fluorèn-1-yl-boronique (**β**) à partir de la fluorénone<sup>30</sup> n'a également pas permis l'isolation du produit attendu. Ces difficultés rencontrées ont donc mis un terme à la recherche sur la synthèse de la 1-fluorénone et donc à la préparation des IF-dione et DHIF (**B'**) méta "anti". A noter que depuis 2014, la 1-amino-fluorénone est disponible commercialement, ce composé permettant l'accès aux 1-halo-fluorénones par réaction de Sandmeyer, il sera sûrement possible de poursuivre ces investigations grâce à ce

nouveau composé. Ces travaux sont actuellement développés dans l'équipe et semblent porter leurs fruits.

Enfin grâce à l'IF dione méta "syn" (**11**) synthétisée lors du stage de Michèle Chevrier, la réduction des fonctions carbonyles a pu être réalisée en conditions de Wolff-Kishner et le 5,7-dihydroindéno[2,1-*b*]fluorène (méta "syn") (**B**) a été isolé avec un rendement de 90%. Comme précédemment, ce composé a été complètement caractérisé en RMN et a pu être comparé à son analogue dispirofluorène (**A**) (figure 17).

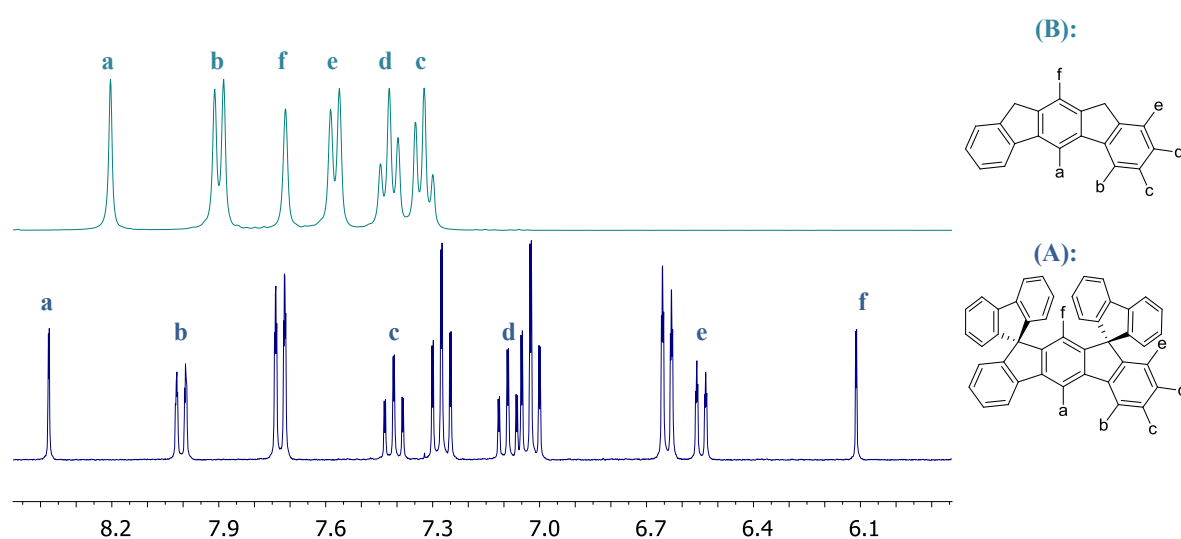


Figure 17. Spectres RMN  $^1\text{H}$  des DHIF (**B**) [cyan] et DSF-IF (**A**) [bleu foncé] [2,1-*a*] (méta "syn") dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Grâce aux spectres de RMN  $^1\text{H}$ , on peut voir que d'une manière générale les signaux du DHIF (**B**) s'étendent sur gamme plus faible de déplacement chimique et sont plus déblindés que ceux du DSF-IF (**A**) (figure 17). En particulier le proton correspondant au signal f, qui dans le cas du DSF-IF est dans le cône de blindage des deux fluorènes, est blindé dans le DSF-IF (6,1 ppm) par rapport au DHIF (7,7 ppm). On observe pour les mêmes raisons un décalage similaire bien que moindre pour le proton e (6,5 ppm et 7,6 ppm resp.). Enfin seuls les protons a et b sont plus déblindés dans (**A**) que dans (**B**).

D'un point de vue thermique, (**B**) possède une température de décomposition vers 202°C. Etant un composé purement hydrocarboné, il ne possède pas de bandes caractéristiques intéressantes en spectroscopie infrarouge. Ce composé étant très apolaire il n'est presque pas retenu par la silice et migre rapidement même dans les solvants apolaires ( $R_f \sim 0,6$  / 100% pentane). C'est d'ailleurs pour cette raison que les deux isomères DHIF "syn" (**B**) et "anti" (**B'**) ne sont pas séparables par chromatographie (voir investigations synthétiques

plus haut). Enfin en ce qui concerne la solubilité, **(B)** est soluble dans les mêmes types de solvant que les DSF-IF ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , AcOEt, THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) mais avec une solubilité plus élevée ( $35 \text{ mg.mL}^{-1}$ , THF contre  $15 \text{ mg.mL}^{-1}$  pour les DSF-IF **(A)** et **(A')**).

Pour conclure cette partie, la synthèse des dérivés méta "syn" a pu être achevée. Plusieurs grammes de la dione **(11)** ont été préparés ainsi qu'une centaine de milligrammes du composé DHIF **(B)**, soit une quantité suffisante pour l'étude de ses propriétés.

## C) Etude des propriétés

### i) Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption permet de renseigner sur la capacité d'une molécule à absorber certains rayonnement lumineux. Un faisceau de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0$  est envoyé sur une solution de la molécule à étudier, une partie du faisceau est absorbée et on mesure l'intensité  $I$  du faisceau transmis. L'absorbance ( $A$ ) est définie comme  $\log(I_0/I)$ , elle est reliée pour la solution diluée à la concentration de la solution ( $C$ ), au coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) et à la longueur de solution traversée par le faisceau ( $L$ ) par la loi de Beer-Lambert  $A(\lambda) = \epsilon \cdot L \cdot C$ . On enregistre un spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde que l'on peut convertir en spectre du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Ce spectre est caractéristique de la molécule étudiée et est directement lié à sa structure. Une autre propriété accessible grâce à cette mesure est le gap optique de la molécule, il correspond à l'énergie de la transition la moins énergétique et représente la différence d'énergie entre la molécule à l'état fondamental ( $S_0$ ) et la molécule à l'état excité ( $S_1$ ) (figure 18). Ce gap optique est également lié à l'écart HOMO-LUMO de l'état fondamental et renseigne donc sur la configuration électronique de la molécule.

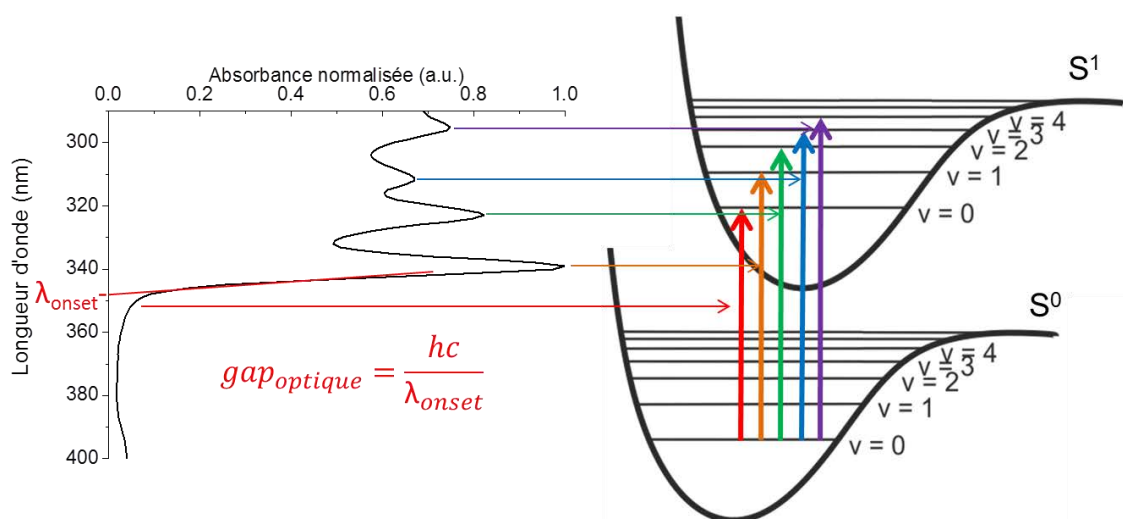


Figure 18. Relation entre le gap optique et l'écart  $S_0-S_1$

Des mesures ont été faites à différentes concentrations afin de calculer les coefficients d'extinction molaire de **(A)**, **(A')** et **(B)** (figure 19). Le gap optique a également été déterminé en traçant une tangente sur la dernière bande d'absorption, le gap étant la valeur à laquelle la tangente croise l'axe des abscisses. La conversion entre la longueur d'onde d'un photon et son énergie étant réalisée grâce à la relation de Planck-Einstein ( $E = h\nu = hc/\lambda$ , "E" étant

l'énergie du photon, " $h$ " la constante de Planck, " $\nu$ " la fréquence, " $c$ " la célérité, " $\lambda$ " la longueur d'onde. Ainsi, une énergie d'un électron-volt équivaut à une longueur d'onde de 1239,84 nm selon les valeurs recommandées par Comité de données pour la science et la technologie "CODATA" en 2010).<sup>31</sup>

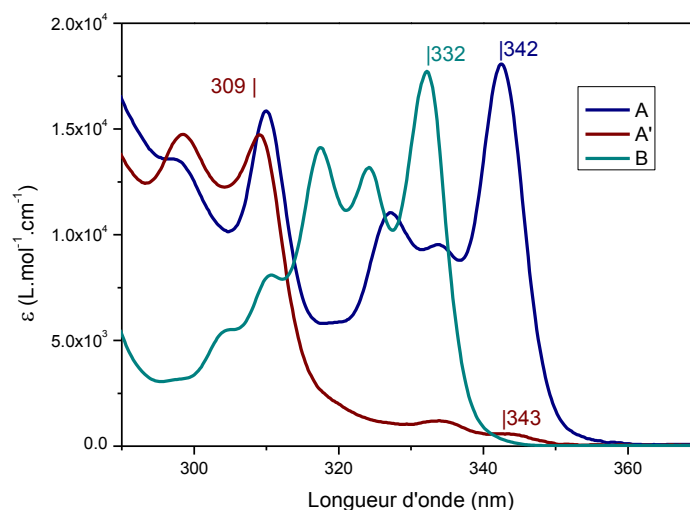


Figure 19. Spectre d'absorption de (A), (A') et (B) en solution dans le cyclohexane

Pour les composés à corps central DHIF, on peut observer 3 zones du spectre :

- de 350 nm à 315 nm: bandes d'absorption de l'unité DHIF
- de 315 nm à 290 nm: bandes d'absorption des unités fluorènes
- en dessous de 290 nm: bandes correspondantes aux biphényles et benzènes.

Pour le DSF-IF (**A**), il y a trois bandes à 342 nm, 334 nm et 327 nm la première étant plus intense que les deux autres. Ces bandes se retrouvent, avec un décalage de 3 nm (345 nm / 337 nm / 330 nm), par rapport à l'isomère [1,2-*b*] (para "anti")<sup>32</sup> possédant un noyau *s*-indacène identique. La bande à 310 nm d'intensité similaire à la première bande correspond aux transitions  $\pi/\pi^*$  de l'unité fluorène.

Pour le DHIF (**B**), on observe un spectre quasi identique dans la région DHIF, avec trois bandes à 332 nm, 324 nm, et 317 nm et d'intensité similaire. Cependant, la bande à 311 nm de type fluorène est beaucoup moins intense du fait du nombre plus faible d'unités fluorène dans la molécule.

Pour le DSF-IF (**A'**) à noyau as-indacène, les bandes DHIF sont très faiblement intenses bien que d'énergie similaire à 343 nm et 334 nm. Les bandes de la zone fluorène à 309 nm et 298 nm sont par contre d'intensité similaire à celle de DSF-IF (**A**).

Tableau 3. Propriétés d'absorption de (**A**), (**A'**) et (**B**)

	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm) [ $10^4 \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )]	gap <sub>OPT</sub> (eV)
A	342* (1,8); 334 (1,0); 327 (1,1); 310 (1,6)	3,55
A'	343 (0,06); 334 (0,1); 309 (1,5); 298* (1,5)	3,55
B	332* (1,8); 324 (1,3); 317 (1,4); 311 (0,8)	3,68

\*\lambda\_{\text{max.}}

Pour (**A**) et (**B**), les spectres sont donc assez similaires, on observe juste un décalage de 10 nm, ce qui indique une réduction du gap due à l'introduction des fluorènes. Pour (**A'**), le fait de passer d'un noyau s-indacène à as-indacène ne suffit pas à expliquer la faible intensité des bandes. En effet, l'isomère DSF-[2,1-*a*]-IF (para "syn") déjà synthétisé possédant une unité as-indacène, a des intensités similaires à celles de (**A**).<sup>14</sup> D'autres éléments influencent donc les transitions électroniques de cette molécule, c'est pourquoi des calculs de DFT et de TD-DFT (B3LYP / 6-311+G\*\*) ont été réalisés afin de comparer les propriétés de (**A**) et (**A'**).

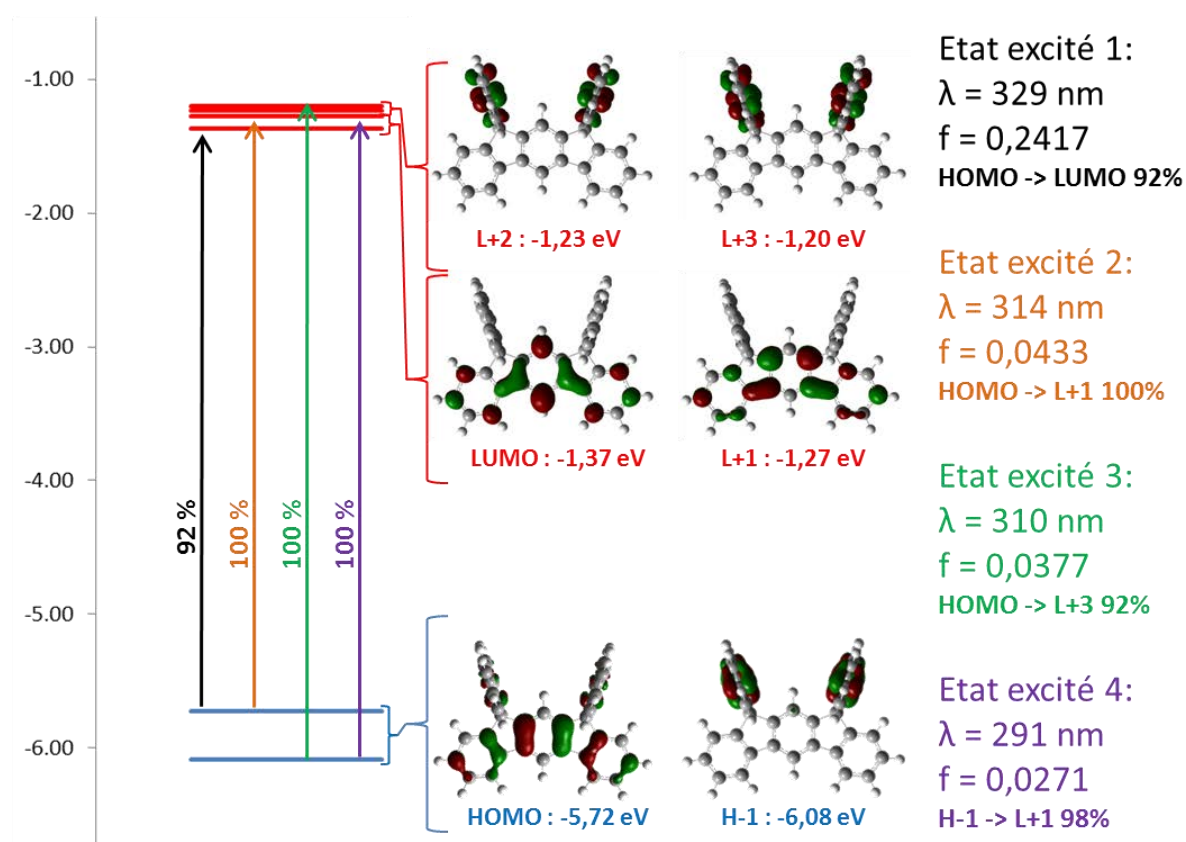


Figure 20. Diagramme des orbitales frontières de (**A**), et de ses 4 premières transitions électroniques. calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$



Ces résultats montrent que pour l'isomère "syn" (**A**), la première transition est à 92% HOMO-LUMO et possède une force d'oscillateur ( $f$ ) de 0,24 (figure 20). La force d'oscillateur est un paramètre qui rend compte de la probabilité d'une transition, il est donc relié aux intensités du spectre d'absorption. A l'inverse, pour l'isomère "anti" (**A'**), la première transition est composée de deux contributions HOMO-LUMO et HOMO-LUMO+3 et possède une force d'oscillateur de 0,023 soit 10 fois plus faible que celle de (**A**) (figure 21). Ces résultats nous confirment donc que la particularité de l'isomère méta "anti" est prévue par le calcul.

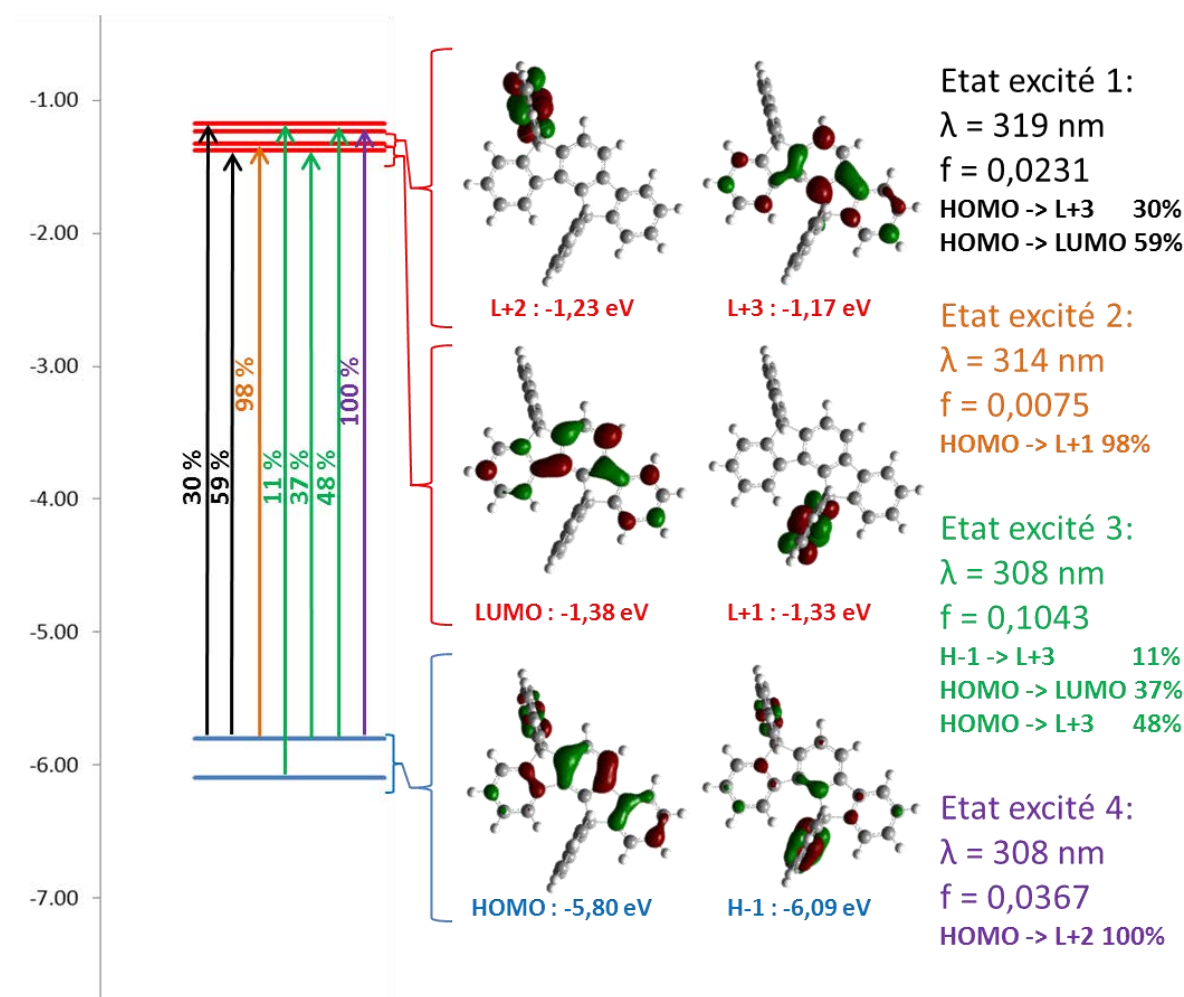


Figure 21. Diagramme des orbitales frontières de (**A'**), et de ses 4 premières transitions électroniques. calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

Il y a deux critères pour définir le caractère interdit d'une transition : la règle de spin et la règle de Laporte.<sup>33</sup> Dans la règle de spin, une transition se retrouve interdite si l'état initial et l'état final ont des multiplicités différentes ( $\Delta S \neq 0$ ). Ainsi une transition  $S_0-S_1$  est autorisée alors qu'une transition  $S_0-T_1$  est interdite. La règle de Laporte, initialement énoncée pour des complexes centrosymétriques à métaux de transitions, indique que si  $\Delta L = 0$  ( $\Delta L$  étant la

différence entre le nombre quantique orbital des deux états), la transition sera interdite. Soit de manière plus générale, si  $|\varphi_i\rangle$  est la fonction d'onde de l'état initial et  $|\varphi_f\rangle$  celle de l'état final, la transition sera interdite si  $\langle\varphi_i|\mu|\varphi_f\rangle = 0$ , avec  $\mu$  l'opérateur du moment de transition. Via la théorie des groupes cela se traduit par le fait que la transition sera interdite si les deux orbitales impliquées sont de même symétrie.<sup>33</sup>

Dans le cas présent, les transitions concernées n'impliquent aucune transition de spin, la raison de ce phénomène est donc plutôt liée aux symétries. Si on regarde l'isomère "syn" (A), la HOMO est antisymétrique par rapport au plan qui passe entre les deux fluorènes et la LUMO est symétrique, cette transition est donc permise. Pour l'isomère "anti" (A'), les choses sont plus complexes la symétrie de la molécule étant  $C_s$  il est difficile d'adopter un raisonnement similaire. Mais en considérant un truxène (10,15-dihydro-5H-diindéno[1,2-a:1',2'-c]fluorène), il est possible de voir dans l'isomère méta "anti" (A') un pseudo axe  $C_3$  (figure 22). Ce qui permet d'attribuer une symétrie aux orbitales moléculaires en fonction de cet axe.

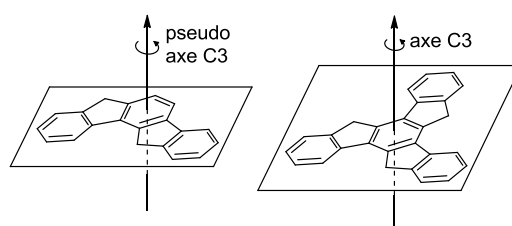


Figure 22. [1,2-a]DHIF et truxène

Dans ce cas de figure la HOMO et la LUMO sont antisymétriques par rapport à cet axe de symétrie alors que la LUMO+3 est symétrique, ce qui indique que seule la transition HOMO-LUMO+3 est autorisée (figure 21). Bien qu'il réponde à nos questions sur le comportement de cette molécule, ce raisonnement comporte de nombreuses approximations. Notamment sur le fait que les orbitales ne sont pas parfaitement symétriques/antisymétriques par rapport à l'axe  $C_3$  et bien évidemment que cet axe  $C_3$  n'existe même pas dans la molécule. On peut néanmoins attribuer la faible intensité de ces bandes à la symétrie particulière du [1,2-a]DHIF.

## ii) Spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission permet de visualiser les différentes longueurs d'onde émises par la molécule, pour cela on règle le faisceau d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ) sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de la molécule. Celle-ci va absorber une partie du faisceau

et émettre dans toutes les directions de l'espace, et afin de s'affranchir du faisceau d'excitation, l'émission est mesurée à 90° du faisceau incident. On enregistre donc le spectre d'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde du détecteur, en gardant l'excitation fixe. En plus de renseigner sur la gamme d'émission, il est possible de connaître l'efficacité de la fluorescence en comparant la quantité de photon émise par la molécule avec celle émise par une référence. On peut donc déterminer le rendement quantique ( $\Phi$ ) de la molécule qui est le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. Puis, il est également possible de déterminer le déplacement de Stokes ( $\Delta\nu$ ), qui est la différence d'énergie entre les longueurs d'ondes émises et absorbées, pour une même transition électronique. Enfin des mesures de déclins peuvent être effectuées, elles consistent à observer le déclin de luminescence en fonction du temps une fois l'excitation coupée, et permettent ainsi de déterminer le temps de vie de l'état excité.

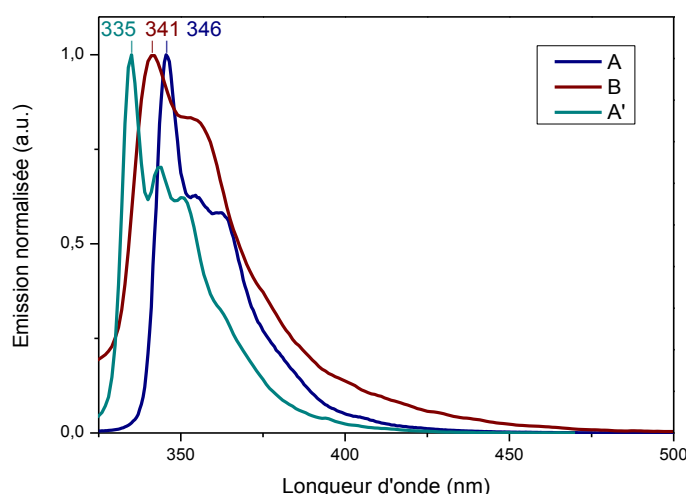


Figure 23. Spectre d'émission normalisé de (A), (A') et (B) en solution dans le cyclohexane,  $\lambda_{exc} = 310$  nm

On peut voir que les émissions de **(A)**, **(B)**, et **(A')** sont assez similaires et se situent dans la même région entre 340 nm et 380 nm (figure 23). Pour **(A)**, on observe une émission miroir de l'absorption du corps DHIF soit trois bandes séparées de 8 nm, avec un déplacement de Stokes de 4 nm. Pour **(B)**, on observe également une émission miroir de l'absorption composée de trois bandes très structurées, le déplacement de Stokes est de 4 nm et l'émission est là encore décalée d'une dizaine de nm avec son analogue dispirofluorène **(A)**. Enfin **(A')** possède une émission moins structurée composée, comme l'absorption, de deux bandes. Le comportement singulier de cet isomère se retrouve aussi pour l'émission puisqu'on observe un

déplacement de Stokes négatif, la dernière bande d'absorption (343 nm) étant à une plus haute longueur d'onde que la première bande d'émission (335 nm).

Pour **(A)** et **(B)**, les rendements quantiques sont très proches (autour des 50%) car le corps émissif est quasiment identique avec comme corps principal le [2,1-*b*]DHIF. A l'inverse pour **(A')**, la transition HOMO/LUMO étant partiellement interdite, la transition responsable de la luminescence l'est également et son rendement quantique (23%) est divisé par 2 par rapport à celui de l'isomère "syn".

Enfin, deux mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées sur les deux isomères **(A)** et **(A')**. La fluorescence de l'isomère "syn" possède un temps de vie de 3,95 ns et celle de l'isomère "anti" est composée de deux temps de vie de 9,04 ns et de 2,73 ns. On peut donc voir que, là encore, le composé **(A')** à un comportement singulier. De plus la proportion de ces deux temps de vie varie avec la longueur d'excitation. En effet, quand l'excitation se situe dans la "zone fluorène" (300 nm), le déclin est majoritairement lent (9,04 ns : 90% / 2,73 ns : 10%). Alors que dans la "zone DHIF" (330 nm), le déclin est composé des deux composantes, la courte étant faiblement majoritaire (9,04 ns : 42% / 2,73 ns : 58%). Ces résultats nous indiquent que pour **(A')** deux états excités participent à l'émission. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer ce comportement. Soit ces deux états sont émissifs avec des temps de vie différents, soit le passage du  $S_2$  au  $S_1$  possède un temps de vie significatif (figure 24).

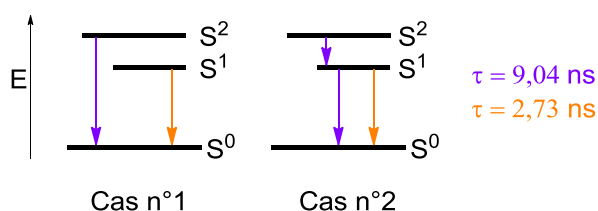


Figure 24. Hypothèses du mécanisme d'émission de **(A')**

Il n'a malheureusement pas été possible à ce jour d'infirmer ou de confirmer une des deux hypothèses. On peut néanmoins noter que le spectre d'émission de **(A')** n'évolue pas selon la longueur d'onde d'excitation ce qui irait dans le sens du cas n°2. En effet, lorsque la molécule est excitée dans son état  $S_1$ , on ne peut observer que l'émission provenant de cet état  $S_1$ . Dans le cas n°1, exciter la molécule dans son état  $S_1$  reviendrait à supprimer la contribution de  $S_2$  au spectre d'émission. Or le spectre ne change pas en fonction de la longueur d'onde d'émission, il n'y a donc pas de contribution de  $S_2$  au spectre d'émission et donc le cas n°1 semble être le moins probable.

Afin de renseigner sur l' $E_T$ , des mesures de phosphorescence ont été réalisées à basse température en collaboration avec le Dr. Rémi Métivier (ENS Cachan). Des solutions dans une mélange 1:1 de méthylcyclohexane:2-méthylpentane ( $\sim 10^{-6}$  M) sont refroidies dans de l'azote liquide, la solution devenant un verre à basse température. La phosphorescence peut ensuite être observée à de plus hautes longueurs d'onde que la fluorescence. Le niveau d'énergie de l'état triplet ( $E_T$ ) est ensuite calculé comme étant l'énergie du premier pic de phosphorescence.

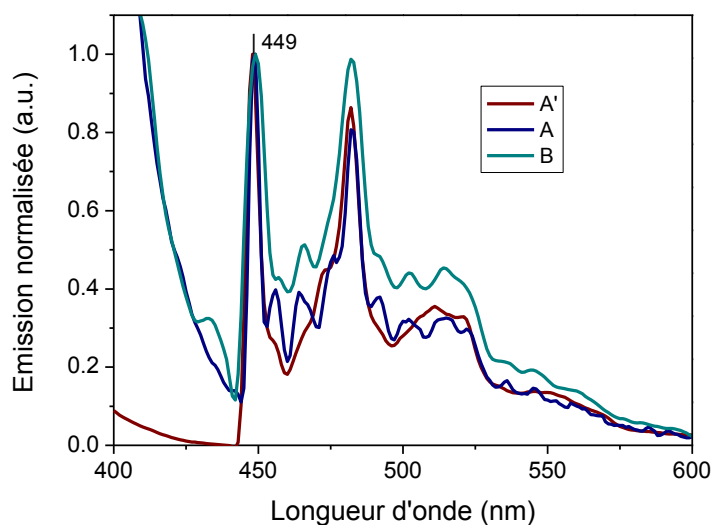


Figure 25. Spectre d'émission de (A), (A') et (B) à 77K dans un mélange méthylcyclohexane:2-méthylpentane 1:1,  $\lambda_{exc} = 310$  nm

Ces spectres à 77K nous permettent de voir que ces trois molécules ont un spectre d'émission structuré avec une première transition de phosphorescence à 449 nm (figure 25). Ces molécules ont donc des  $E_T$  identiques calculés à 2,76 eV. Il est intéressant de noter que la valeur mesurée est identique à celle du DSF(tBu)<sub>4</sub>-[2,1-*b*]-IF (méta "syn"). En effet, les quatre molécules sont dérivés du *m*-terphényle, et c'est ce fragment qui fixe la valeur de l' $E_T$ .<sup>19</sup>

Enfin, l'émission de ces composés à l'état solide est également étudiée. Bien que ces mesures n'aient aucune utilité pour les PhOLEDs, elles peuvent apporter des informations sur le comportement des molécules à l'état solide (présence d'interactions intermoléculaires par exemple). Des films ont donc été préparés par spin-coating de solution de **(A)**, **(A')** ou **(B)** dans le THF sur des lames de saphir.

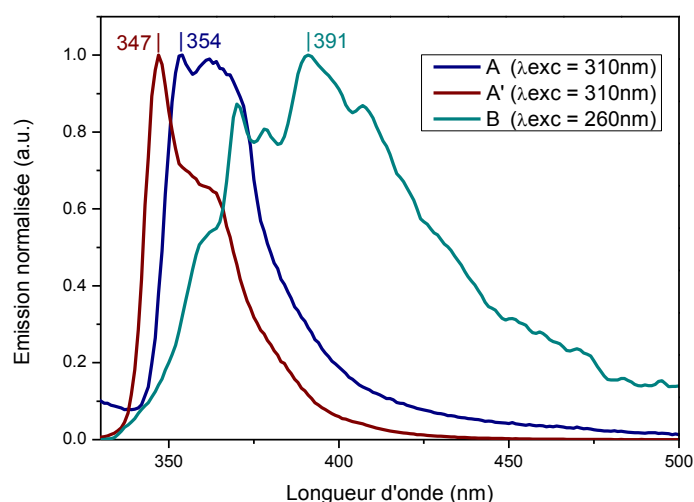


Figure 26. Spectre d'émission à l'état solide de (A), (A') et (B), préparés par spin-coating d'une solution dans le THF (10 g/L)

Pour le film de (A), on observe un décalage bathochrome de l'émission de 8 nm (0,08 eV) par rapport au spectre en solution dans le cyclohexane et une déstructuration de l'émission (figure 26). Pour (A'), on a cette fois un décalage de 6 nm (0,06 eV) et l'émission conserve une allure similaire. On peut donc voir que les interactions intermoléculaires sont limitées dans ces deux matériaux. Ce point souligne l'intérêt des composés 3 $\pi$ -2spiro, dont la structure tridimensionnelle a pour rôle de limiter les interactions entre molécules. A l'inverse dans le DHIF (B), des interactions sont possibles et le spectre d'émission à l'état solide montre un décalage bathochrome de l'émission de 56 nm (0,53 eV) par rapport à celui de l'émission en solution, l'émission du film est très large et assez structurée.

Ces mesures nous informent qu'à l'état solide les composés DHIF ont tendance à avoir de fortes interactions entre elles alors que les DSF-IF se comportent plus comme des molécules isolées.

Tableau 4. Propriétés d'émission de (A), (A') et (B)

	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Phi$ (%), [ $\lambda_{exc}$ (nm)] <sup>a</sup>	$\tau_{fluor}$ (ns) <sup>c</sup>	$E_T$ (eV) <sup>d</sup>	$\tau_{phos}$ (s) <sup>d</sup>
A	346 <sup>*</sup> ; 354; 362	354 <sup>*</sup> ; 362	338	51 [310]	3,95	2,77	5,4
A'	341 <sup>*</sup>	347 <sup>*</sup>	-171	23 [309]	9,04; 2,73	2,77	5,5
B	335 <sup>*</sup> ; 344; 350	370; 378; 391 <sup>*</sup> ; 407	270	49 [310]	/	2,77	4,9

a) dans le cyclohexane, b) à l'état solide, c) dans le THF, d) dans 1/1 méthylcyclohexane/2-méthylpentane à 77K, \* $\lambda_{max}$ .

### iii) Etude des propriétés électrochimiques

Grâce à la voltampérométrie cyclique (CV), il est possible d'étudier les différents processus d'oxydation et/ou de réduction des espèces en solution. A partir des CVs, on peut déterminer les potentiels de seuil ( $E_{\text{onset}}$ ) d'oxydation et/ou de réduction qui peuvent être convertis en énergie des orbitales HOMO et/ou LUMO des molécules. Le potentiel de réduction correspond au potentiel nécessaire pour ajouter un électron à la molécule, cette énergie se rapproche de l'affinité électronique et par conséquent du niveau de la LUMO. A l'inverse, le potentiel d'oxydation est le potentiel nécessaire pour arracher un électron à la molécule, qui est proche de l'énergie d'ionisation et informe donc sur le niveau de la HOMO. Ces mesures sont réalisées à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le dichlorométhane pour l'oxydation et dans le THF pour la réduction, en présence d'un sel de fond ( $\text{Bu}_4\text{N.PF}_6$ , 0,2M) ajouté pour rendre le milieu conducteur. Les valeurs des potentiels sont toujours recalculées par rapport à l'ECS (électrode au calomel saturé), par ajout de ferrocène dans la solution d'étude. En effet, le ferrocène, dont le potentiel d'oxydation est de 0,405 V/ ECS, est une bonne sonde électrochimique.

Sur les voltammogrammes, on s'intéressera principalement aux potentiels de pic ( $E$ ) ainsi qu'aux potentiels de début de vague ( $E_{\text{onset}}$ ) déterminée d'une manière similaire au gap optique par le tracé d'une tangente sur la première vague d'oxydation/réduction.

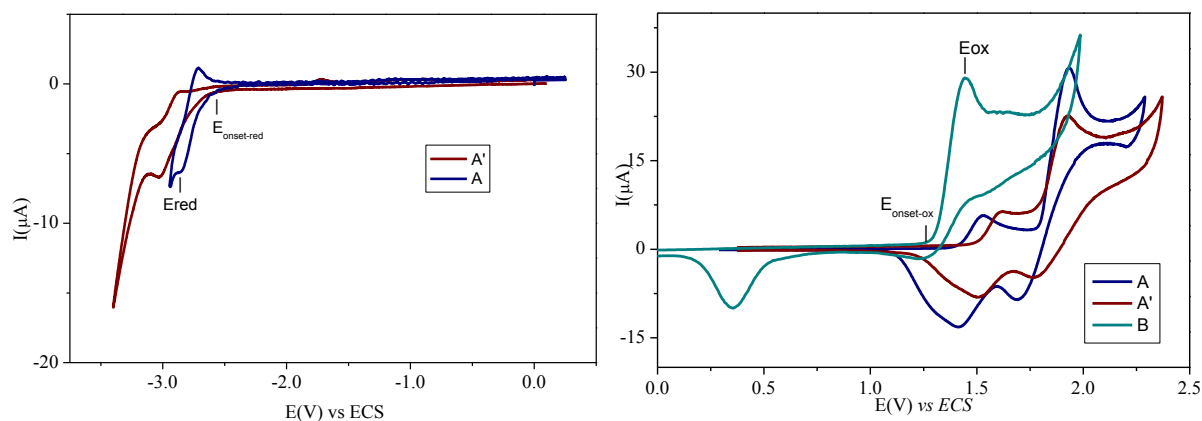


Figure 27. Voltammogrammes de réduction (gauche) dans le THF ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , 0,2M) et d'oxydation (droite) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , 0,2M) de (A), (A'), et (B) ( $3.10^{-3}\text{M}$ ), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à  $100 \text{ mV/s}$

Les composés DSF-IF para et méta précédemment étudiées dans l'équipe avaient tous un comportement similaire. En oxydation deux vagues réversibles étaient observées, la première monoélectronique étant assignée à l'oxydation du corps DHIF et la seconde étant une oxydation simultanée des unités fluorènes et du radical-cation du DHIF. Pour la

réduction, une seule vague non réversible était observée à un potentiel proche de celui de la réduction du milieu électrolytique.<sup>34</sup>

Pour le DHIF (**B**), l'oxydation de la molécule démarre vers 1,32 V avec un pic à 1,44 V (figure 27). Pour comparaison, le DHIF para "anti", l'oxydation démarre à 1,21 V soit un écart de 0,11 V avec (**B**), cette différence étant directement lié au changement du terphényle. A noter, qu'une polymérisation se produit à ces potentiels, et qu'une réduction de l'espèce formée est observée vers 0,4 V, ce point sera détaillé plus bas. Pour la réduction, le  $E_{\text{onset}}$  est estimé à -2,38 V dans le dichlorométhane, cependant aucune vague distincte de réduction n'est observable dans ces conditions.

Les DSF-IFs (**A**) et (**A'**) commencent à s'oxyder à des potentiels plus élevés (1,40 V pour (**A**) et 1,48 V pour (**A'**)) que celui du DHIF (**B**) (figure 27). Les deux vagues observées sont attribuée aux unités DHIF (1,53 V pour (**A**) et 1,62 V pour (**A'**)) puis la seconde à l'oxydation des unités fluorènes ((1,93 V pour (**A**) et (**A'**)). Aucune vague de réduction n'est observée dans le dichlorométhane. Cependant dans le THF, une augmentation du courant est observée à partir de -2,65 V pour l'isomère "syn" et -2,70 V pour l'isomère "anti", la vague qui suit est attribuée à la réduction du DHIF. Il est important de noter que la réduction des oligophénylènes est très rarement observée sous la forme d'une vague bien définie. Ces molécules étant souvent très difficiles à réduire (haute LUMO).

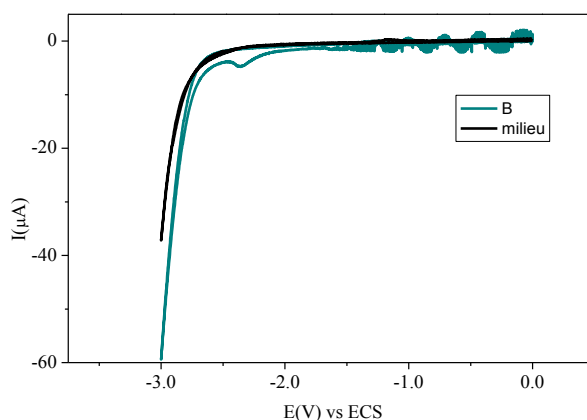


Figure 28. Voltammogrammes de réduction dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,2M) seul et en présence de (**B**) ( $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

Le calcul du gap électrochimique pose plusieurs problèmes, tout d'abord dans les solutions de dichlorométhane, seule l'oxydation est observée et la détermination du potentiel de seuil de réduction ( $E_{\text{onset-red}}$ ) est faite par différence entre le courant mesuré dans la solution seule ou dans celle contenant l'échantillon, ce qui n'est pas très précis (figure 28). Dans les



solutions de THF le problème est inverse et seule la réduction peut être observée, ainsi la mesure du gap nécessite de faire une approximation soit sur la valeur du  $E_{\text{onset-red}}$  soit sur l'utilisation de valeurs de potentiels d'oxydation et de réduction dans des solvants différents. Il y a un écart de 0,2 eV entre ces deux méthodes pour les DSF-IF (tableau 5), mais en considérant la réduction dans le THF ou dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , les tendances sont les mêmes pour les gaps et les niveaux HOMO-LUMO.

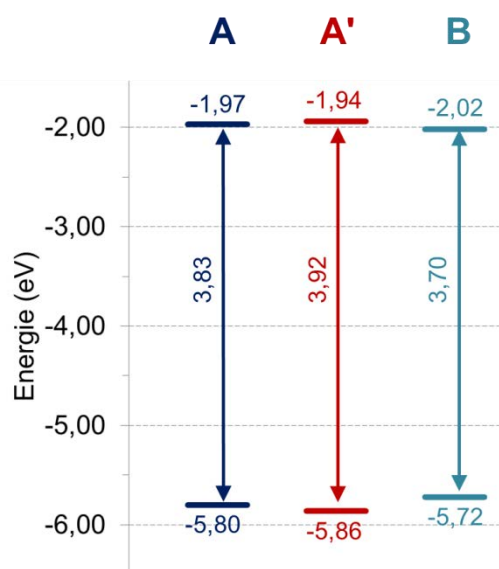


Figure 29. Représentation des niveaux d'énergie HOMO/LUMO, estimés par électrochimie, et du gap électrochimique de (A), (A') et (B), les valeurs des LUMO sont celles obtenues à partir des solutions dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

De manière générale, on observe une réduction du gap entre le DHIF (**B**) et son DSF-IF (**A**) correspondant, soit une diminution de la LUMO et une augmentation de la HOMO. Cette variation ne peut pas être expliquée par une augmentation de la conjugaison, les corps centraux étant identiques mais elle traduit peut-être une meilleure stabilisation des charges dans le DHIF. Ainsi, on peut supposer que du fait de sa structure plane le DHIF peut faire plus d'interactions stabilisantes avec le milieu, ce qui expliquerait cette différence avec le DSF-IF.

Tableau 5. Propriétés électrochimiques de (A), (A') et (B)

	$E_{\text{ox}}$ (V) <sup>a</sup>	$E_{\text{onset-ox}}$ (V) <sup>a</sup> / HOMO (eV)	$E_{\text{red}}$ (V)	$E_{\text{onset-red}}$ (V) / LUMO (eV)	Gap <sub>elec</sub> (eV)
A	1,53; 1,93	1,40 / -5,80	-2,81 <sup>b</sup>	-2,65 <sup>b</sup> / -1,75 <sup>b</sup> -2,43 <sup>a</sup> / -1,97 <sup>a</sup>	4,05 <sup>c</sup> 3,83 <sup>a</sup>
A'	1,62; 1,93	1,46 / -5,86	-3,03 <sup>b</sup>	-2,70 <sup>b</sup> / -1,70 <sup>b</sup> -2,46 <sup>a</sup> / -1,94 <sup>a</sup>	4,16 <sup>c</sup> 3,92 <sup>a</sup>
B	1,44	1,32 / -5,72	X	-2,38 <sup>a</sup> / -2,02 <sup>a</sup>	3,68 <sup>a</sup>

a) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b) dans le THF c)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour l'oxydation, THF pour la réduction

Une tendance similaire est observée entre les DSF-IF (**A**) et (**A'**), ce dernier possédant le gap le plus élevé. Nous avons vu que ces deux molécules possèdent des gaps optiques similaires (3,55 eV), il n'y a donc pas de différences significative de conjugaison. Cette différence est donc due soit à l'indéno[1,2-*a*]fluorène possédant un noyau as-indacène, soit aux possibles interactions avec le milieu. Cependant en l'absence du DHIF méta "anti" (**B'**), il est difficile d'attribuer ce changement de gap à l'une ou l'autre des hypothèses.

D'un point de vue moins théorique, les deux DSF-IF possèdent une HOMO vers -5,8 eV soit assez proche des HOMO des transporteurs de trous des OLEDs (chapitre 1). Ils ont par contre une LUMO vers -2,0 eV ce qui est relativement élevé et peu de matériaux transporteur et bloqueur d'électrons seront adaptés à ce niveau d'énergie.

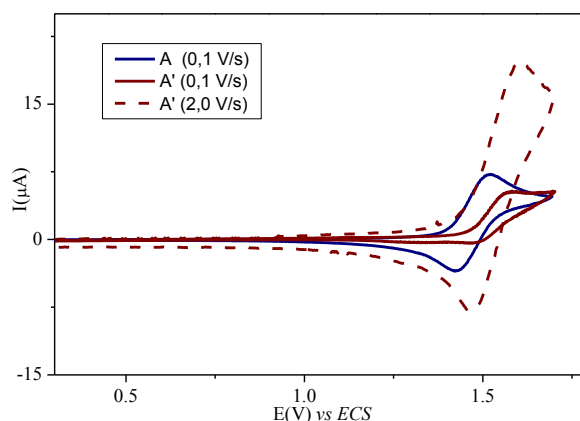


Figure 30. Voltammogrammes de la première vague d'oxydation de (A) et (A'), vitesse de balayage entre parenthèses.

En plus des faibles variations du gap, les DSF-IFs se comportent différemment en oxydation. En effet, la première vague d'oxydation du DSF-IF "anti" (**A'**) est irréversible à 100 mV/s et aucune polymérisation n'est observée par cycles récurrents à ces potentiels (figure 30). A l'inverse, l'oxydation de l'isomère "syn" est parfaitement réversible, ces résultats indiquent que le radical cation du DSF-IF anti (**A'**) est plus difficile à former et qu'il est moins stable en solution une fois formé. Enfin, il faut multiplier par 20 la vitesse de balayage (2,0 V/s) pour pouvoir récupérer la réversibilité de la première vague d'oxydation de (**A'**) (figure 30).

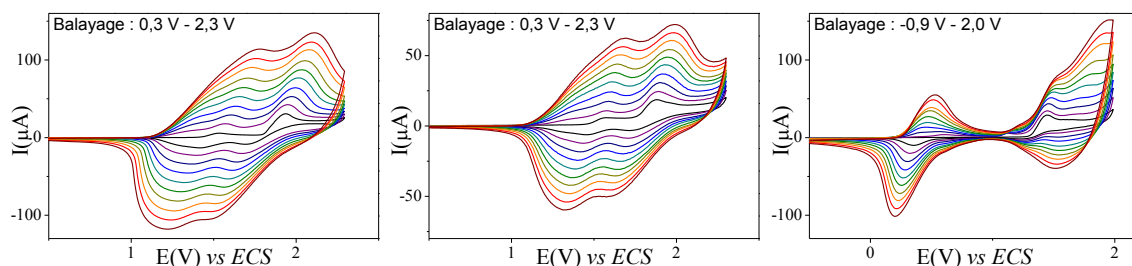


Figure 31. Polymérisation de (A) gauche, (A') milieu, et (B) droite, observée par 10 CVs successives, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$

Comme de nombreux hydrocarbures aromatiques, les dérivés d'indénofluorène ont tendance à polymériser lorsqu'ils sont oxydés.<sup>34</sup> Les DSF-IFs méta (**A**) et (**A'**) se comportent de manière similaire, une polymérisation est observée lorsque les molécules sont oxydées à des potentiels atteignant la seconde vague d'oxydation, on observe ainsi une augmentation du courant à chaque balayage (figure 31). Cependant, cette vague correspondant à l'oxydation simultanée des fluorènes et du radical-cation du DHIF, il est difficile de déterminer les positions de réaction. Pour le DHIF (**B**), le système est différent puisque la polymérisation commence dès la formation du radical-cation, on observe cette fois-ci l'apparition d'un nouveau système ( $E_{1/2}$ : + 0,36 V), et là encore le courant augmente pour les deux systèmes à chaque balayage. Pour conclure, dans ces composés les fluorènes jouent le rôle de groupements protecteurs et empêchent la polymérisation du radical-cation du corps DHIF, cette modification ayant également une influence sur le potentiel nécessaire à la formation de cette espèce oxydée.

#### iv) Structures cristallographiques

Les structures de (**A**), (**B**) et (**A'**) ont été confirmées par diffraction RX sur monocristaux, dont l'analyse est réalisée par le Dr. Olivier Jeannin dans notre groupe. La croissance des monocristaux est faite à partir d'une solution de  $\text{CDCl}_3$  par diffusion gazeuse de n-pentane. Ces analyses par diffraction des RX informent sur les conformations que peuvent adopter les molécules à l'état solide, ainsi que sur les possibles interactions intramoléculaires entre les groupements de la molécule. Cependant, dans ces conditions, ces molécules à pont spiro ont tendance à cristalliser avec des molécules de solvant incluses dans la structure, ce qui amène deux principaux problèmes. Premièrement d'un point de vue pratique ces monocristaux ne sont pas stables à l'air, puisqu'ils perdront du solvant au cours du temps ce qui détruira la structure. Deuxièmement, leur analyse apportera rarement des

informations sur l'empilement des molécules, l'agencement étant différent en présence ou non de molécules de solvant.

Ainsi dans ces conditions, le DSF-IF méta "syn" (**A**), cristallise dans un système monoclinique ( $P2_1/n$ ), et la maille est constituée d'une molécule de DSF-IF et de deux molécules de  $CDCl_3$ . Le DSF-IF méta "anti" (**A'**), cristallise dans un système monoclinique dont la maille est constituée de deux molécules de DSF-IF et de quatre molécules de  $CDCl_3$ , les deux DSF-IFs étant quasi-identiques. Enfin, le DHIF méta "syn" (**B**), cristallise dans un système orthorhombique ( $Pnma$ ) avec une maille contenant seulement une molécule de DHIF. Pour les molécules décrites dans ce chapitre, les atomes de carbone sont représentés en gris et les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

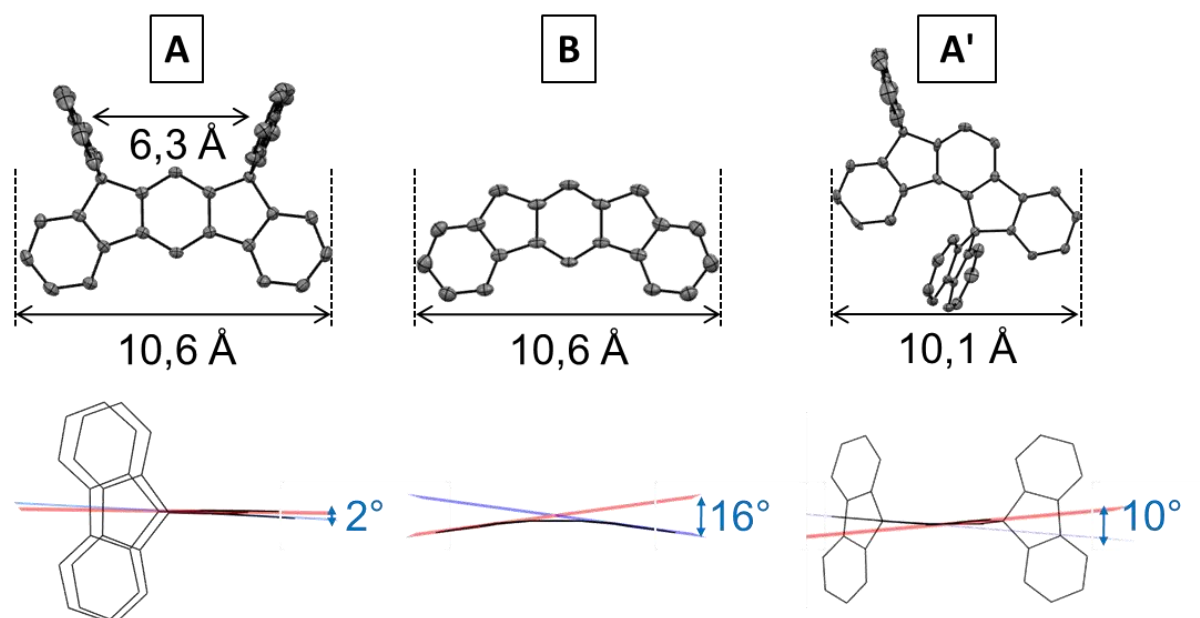


Figure 32. Représentation des structures de (**A**), (**A'**) et (**B**) en ellipsoïde (50% de probabilité) et en "fil de fer"

L'analyse de ces structures nous montre tout d'abord que les deux DSF-IF (**A**) et (**A'**) sont déformés à l'état solide par rapport aux symétries en solutions ( $C_{2v}$  et  $C_s$ , respectivement) (figure 32). On observe donc une torsion des unités DHIF, définie comme l'angle entre les plans des phényles externes du corps DHIF (bleu, figure 32). Ainsi, l'isomère "syn" (**A**) est presque plan ( $2^\circ$ ), alors que "l'anti" (**A'**) est plus déformé ( $10^\circ$ ). Le fait que ces deux isomères n'aient pas le même noyau indacène s'observe sur la longueur totale de l'unité DHIF, l'isomère "anti" étant moins étendu (10 Å contre 11 Å). La particularité de l'isomère "anti" (**A'**) est d'avoir un contact intramoléculaire (2,53 Å) entre un proton du DHIF (orange) et le fluorène "interne" (vert) (figure 33). Enfin, dans l'isomère "syn" les unités fluorènes sont

séparées d'une longueur de 6,3 Å on peut donc exclure toute interaction entre ces deux systèmes  $\pi$ .

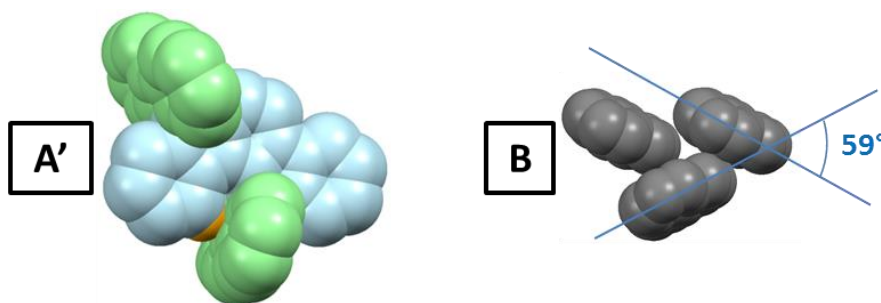


Figure 33. Représentation de l'interaction C-H (fluorène: vert, hydrogène: orange) de (A'), et de l'empilement de (B), représentation en boules (R = rayon de Van Der Waals)

D'autre part, l'analyse de la structure cristallographique de **(B)** nous informe de son évidente similitude avec **(A)**, les distances et angles de liaison étant quasi-identiques. On peut néanmoins noter une différence sur les angles de torsion et plus particulièrement, sur la torsion du DHIF qui est assez élevé pour **(B)** ( $16^\circ$ ), l'absence des fluorènes permettant à la molécule de se tordre. Il est par ailleurs intéressant de noter que cette structure est parfaitement symétrique ( $C_v$ ) un plan de symétrie coupant le cycle central. Cette molécule ayant cristallisé seule on peut observer un empilement particulier, chaque molécule pointe ses ponts méthylènes vers le centre du cycle à 5 atomes de la molécule suivante (contact C-H: 3,6 Å) avec un angle de  $59^\circ$ .

#### v) Analyses thermiques

Les propriétés thermiques des molécules ont été étudiées afin de savoir si la molécule est adaptée à la préparation du dispositif (par sublimation sous vide) et si elle peut supporter les conditions de fonctionnement de l'OLED (chauffage par effet joule, jusqu'à  $80/90^\circ\text{C}$ ).<sup>35</sup> Deux mesures sont indispensables pour répondre à ces questions :

- une analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée, afin de déterminer la température de décomposition du matériau ( $T_d$ ). Cette température est définie comme la température à laquelle l'échantillon a perdu 5% de sa masse.<sup>36</sup>
- une calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est réalisée sur une gamme de température inférieure à la température de décomposition.

Le but de la DSC est de déterminer si le matériau possède des transitions de phases. Plus particulièrement, la caractéristique recherchée est la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), qui est définie comme la température à laquelle le matériau passe d'un état vitreux

(solide) à un état caoutchouteux. Lorsque  $T > T_g$ , des réorganisations peuvent avoir lieu dans le matériau et peuvent nuire au bon fonctionnement de l'OLED.

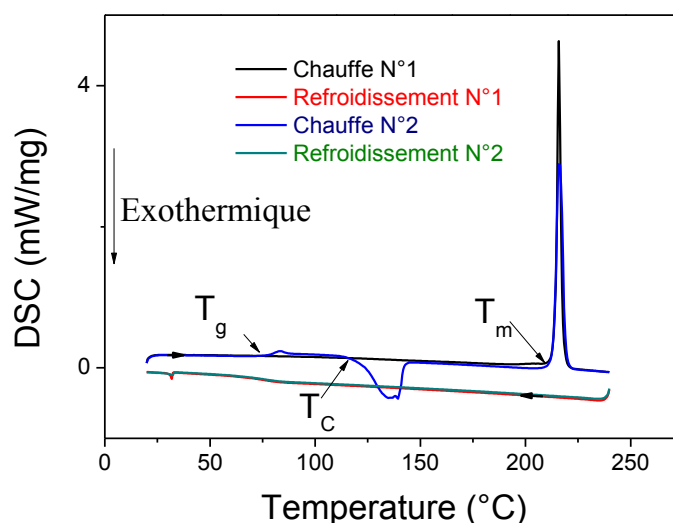


Figure 34. Exemple de DSC du 4-Ph-SBF<sup>37</sup>

Expérimentalement, lorsqu'un matériau présente des propriétés de transitions de phase, les thermogrammes obtenus en DSC ont une allure similaire à celle présentée ci-dessus (figure 34). Ces thermogrammes permettent d'observer des transitions exothermiques (dégagement de chaleur) ou endothermiques (absorption de chaleur). Les transitions exothermiques sont caractéristiques des transitions qui diminuent l'énergie du matériau, l'énergie issue de cette stabilisation étant dégagée sous forme de chaleur. A l'inverse, quand une transition nécessite de l'énergie, celle-ci est absorbée du milieu et un pic endothermique est observé. Dans le cas du 4-Ph-SBF (présenté figure 34),<sup>37</sup> on observe dans un premier temps une fusion du matériau ( $T_m$ , pic de flux de chaleur endothermique) lors du premier cycle de chauffe. Lors du refroidissement, il est possible d'observer une cristallisation ( $T_c$ , pic de flux de chaleur exothermique). La transition vitreuse peut être observée lors du second cycle de chauffe, cette transition n'est observée qu'au second cycle de chauffe car le matériau doit être dans un état de verre et donc avoir été préalablement fondu.

Les ATGs ont été réalisées sous flux d'azote de 20°C à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les DSC sont également enregistrées sous flux d'azote entre 20°C et ( $T^\circ = T_d - 30^\circ\text{C}$ ) avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

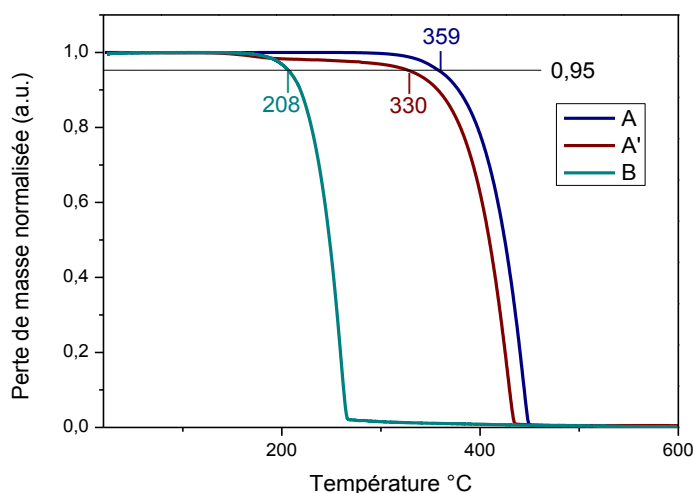


Figure 35. ATG et détermination de la Td de (A), (A') et (B)

Grâce à ces analyses, on peut observer que pour les deux isomères DSF-IF (**A**) et (**A'**) les matériaux ont des stabilités thermiques similaires  $T_d = 359^\circ\text{C}$  et  $330^\circ\text{C}$  pour (**A**) et (**A'**) respectivement. Le DSF-indéno[1,2-*b*]fluorène para "anti", précédemment étudié dans le groupe, possède une  $T_d$  de  $350^\circ\text{C}$ .<sup>38</sup> Ces matériaux à base de DSF-IF ont donc tous une excellente stabilité thermique. A l'inverse, le DHIF (**B**) est beaucoup moins stable thermiquement ( $T_d = 208^\circ\text{C}$ ), le fait que le pont ne soit plus substitué diminue la résistance thermique du matériau. Cependant l'analyse par ATG n'informe que sur une variation de masse et non sur le mécanisme de dégradation. En effet, la perte de masse peut être interprétée comme une destruction de la molécule ou une sublimation. Pour ces trois molécules, le fait que 100 % de la masse soit perdu sans palier intermédiaire laisse penser qu'il s'agit plutôt d'une sublimation. Ainsi le poids moléculaire de (**B**) étant divisé par 2 par rapport à celui de (**A**) et (**A'**), le fait de voir la température de sublimation diminuer n'est pas surprenant.

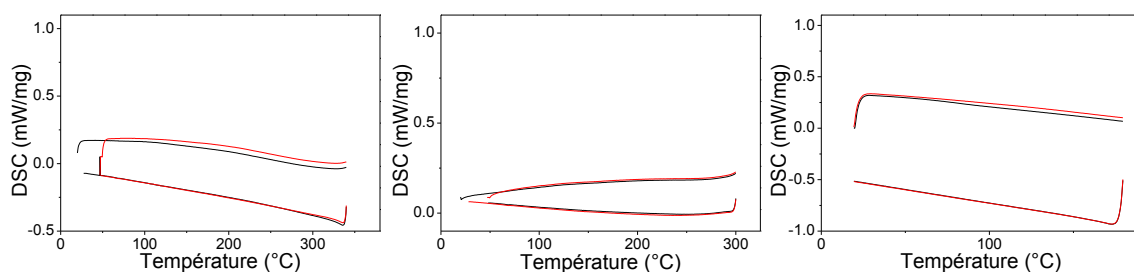


Figure 36. DSC de (A) gauche, (A') milieu et (B) droite, le premier cycle de chauffe en noir, le second en rouge

Pour ces trois molécules, aucune transition de phase n'est observée sur les thermogrammes de DSC ni au premier cycle de chauffe ni au second (figure 36). Ainsi, l'EML du dispositif n'évoluera pas dans cette gamme de température. Le fait qu'aucune transition ne soit observée est probablement dû au fait que la fusion ne peut être atteinte dans ces composés, la sublimation intervenant avant. Ainsi, le milieu ne peut pas se réorganiser et aucune cristallisation ni transition vitreuse n'est observée.

Une dernière étude permettant d'évaluer les propriétés thermiques des composés, a aussi consisté à étudier la stabilité de l'émission des DSF-IF en fonction de la température. Un jeu de deux films a donc été chauffé à une température donnée pendant 1 heure et le spectre d'émission est enregistré après le refroidissement du film à température ambiante. Puis, les mêmes films sont ensuite chauffés à une température plus élevée. Cette étude a été faite en faisant varier la température de chauffe de 50°C à 170°C pour **(A)** et à 140°C pour **(A')**. Cette analyse permet de savoir si des réorganisations ont lieu et si les propriétés photophysiques sont conservées à haute température. Il faut également noter que la période de chauffe est faite en présence d'air, ces résultats ne sont donc pas directement comparables à ceux obtenus avec l'ATG.

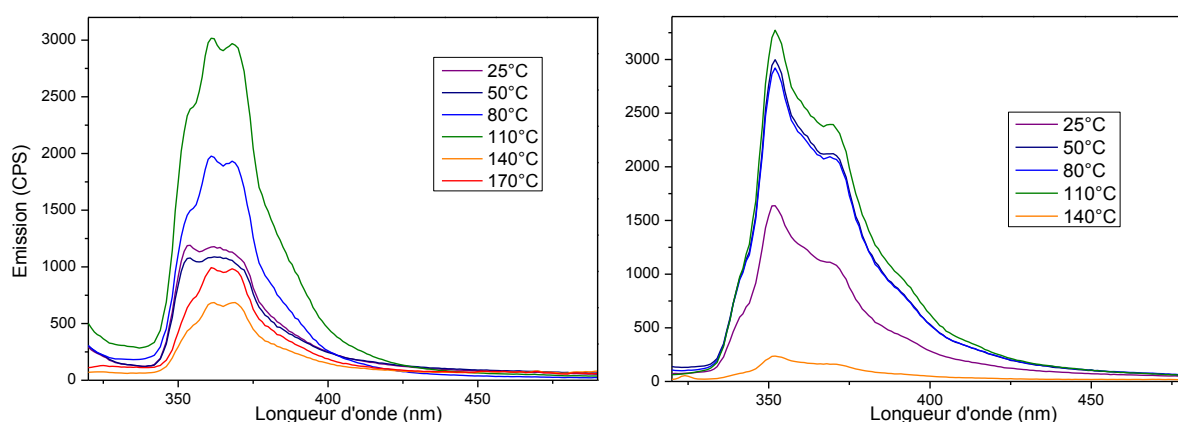


Figure 37. Etude de stabilité de l'émission en température de **(A)** (gauche) et **(A')** (droite)

La figure 37 rapporte les résultats de ces études, on peut voir que le film de **(A)** est stable jusqu'à 170°C et présente une légère variation du spectre d'émission entre 50°C et 80°C. Pour **(A')**, l'allure du spectre ne change cependant pas et l'émission est stable jusqu'à 140°C. On observe donc une tendance similaire à celle observée en ATG avec une stabilité légèrement supérieure pour l'isomère "syn". La transition observée entre 50°C et 80°C est probablement due à l'évaporation de THF. On sait en effet que ce matériau n'a pas de transition vitreuse dans cette gamme de température, mais que sa structure peut inclure des



molécules de solvant, et cette variation se fait autour de la température d'ébullition du THF (66°C).

Ces diverses analyses ont permis de conclure que ces matériaux ont des propriétés thermiques adaptées pour être intégrés comme couche active dans des OLEDs. On sait également que les DSF-IF n'ont pas d'interactions intermoléculaires fortes à l'état solide, c'est à la fois positif car on conserve les propriétés de la molécule isolée, mais ceci n'est pas favorable à la migration des charges dans le matériau. Enfin, on a pu voir que le DHIF (**B**) n'est pas vraiment adapté à l'incorporation en OLED et que d'un point de vue structural, la substitution des ponts par des groupements aryles est nécessaire pour cette application.

## **D) Introduction des matrices dans l'EML de dispositifs électroluminescents**

Après avoir étudié les propriétés de ces DSF-IFs, leur intégration comme couche active fluorescente ou comme matériau hôte pour un dopant phosphorescent vert ou bleu a été testée. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Denis Tondelier et Bernard Geffroy du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique et les dispositifs ont été préparés par le Dr Denis Tondelier, le Dr Céline Declairieux ainsi que par les différents stagiaires qui ont travaillé dans l'équipe (Sungyeop Jung, Gijun Seo, et Anna Shirinskaya).

### **i) Structure**

Dans un premier temps les diodes ont été préparées selon une structure déjà connue de l'équipe. Celle-ci se compose de 9 composants différents répartis dans 8 couches (dispositif 1, figure 38):

- Une couche de 100 nm d'ITO déposée sur un verre transparent, disponible commercialement qui sera l'anode du dispositif. L'ITO est un matériau conducteur et transparent fait d'un oxyde mixte d'étain et d'indium.
- 10 nm de phthalocyanine de cuivre (CuPc), qui va jouer le rôle d'injecteur de trous.
- 50 nm de N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphényl-benzidine (NPB), qui est un transporteur de trous.
- La couche émissive constituée d'un dépôt de 20 nm le DSF-IF (**A0**) contenant un certain pourcentage (en masse) de FIrpic.
- 10 nm de bathocuproine (BCP) comme bloqueur de trou.
- 40 nm de Tris(8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq<sub>3</sub>) qui est un transporteur d'électrons
- Pour finir la cathode composée de fluorure de lithium (1,2 nm) et d'aluminium (100 nm).

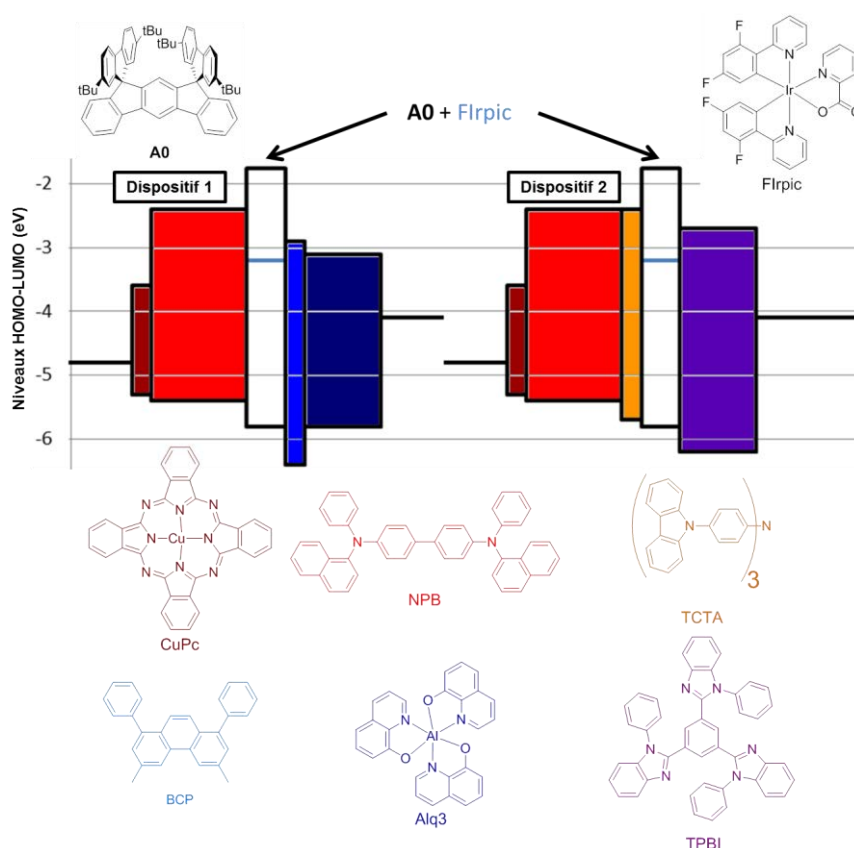


Figure 38. Structure et composants des dispositifs 1 et 2

D'un point de vue pratique, le dispositif est préparé à partir d'un substrat de verre recouvert de la couche d'ITO et les diverses couches suivantes sont sublimées les unes après les autres sur le dispositif. Cette préparation est donc limitée par l'appareil utilisé et, en particulier le nombre de creuset de sublimation disponible. Ainsi cette architecture nécessite 8 creusets soit le maximum pour le bâti de sublimation utilisé à l'Ecole Polytechnique.

On peut remarquer que l'épaisseur des couches dépend de l'utilisation qui en est faite. Ainsi pour les couches injectrices (CuPc, LiF) et bloqueuses (BCP) dont le rôle est de former un palier d'énergie, seule une épaisseur de 10 nm suffit. Ensuite les couches transportrices (NPB, Alq<sub>3</sub>) sont plus épaisses afin de pallier aux défauts éventuels et d'avoir une vitesse de migration des charges homogène. Enfin la couche émissive a une épaisseur suffisante pour qu'une majorité d'excitons se recombinent dedans. Enfin il faut noter que cette structure a été optimisée par des simulations théoriques, il est en effet possible connaissant les mobilités et l'épaisseur des couches d'estimer la zone de recombinaison. Ensuite via notamment les indices de réfraction des différentes couches il est possible de calculer le chemin optique suivi par les rayons émis depuis cette zone de recombinaison. Ainsi, la simulation peut apporter des informations sur les épaisseurs optimales.

Une seconde architecture a été utilisée (dispositif 2, figure 38): dans laquelle les couches de BCP et d'Alq3 ont été remplacées par une couches de 1,3,5-tris(N-phénylbenzimidazol-2-yl) (TPBI) et une couche de tris(4-carbazoyl-9-ylphényl)amine-benzène (TCTA) a été rajoutée entre la couche de NPB et l'EML. Avec cette structure, le but est de limiter la migration des excitons triplet. En effet, dans le dispositif 1 la couche émissive est entourée de deux couches de NPB ( $E_T = 2,25$  eV) et de BCP ( $E_T = 2,50$  eV)<sup>39</sup>, alors qu'elle est entourée de deux couches de TCTA ( $E_T = 2,85$  eV) et de TPBI ( $E_T = 2,80$  eV) dans le dispositif 2. Dans le dispositif 1, des transferts exothermiques sont possibles entre les états excités  $T_1$  du FIrpic ( $E_T = 2,64$  eV) et ceux des couches avoisinantes. Alors que dans le dispositif 2 ces transfert ne sont pas possibles car les niveaux d'énergie des états excités  $T_1$  des couches sont supérieurs à celui du FIrpic.

Dans cette partie nous nous intéresserons à la comparaison des caractéristiques des deux dispositifs 1 et 2. Ces dispositifs ont été réalisés en suivant les architectures décrites ci-dessus en dopant la couche émissive avec 10% de FIrpic.

- Comparaison des spectres d'EL

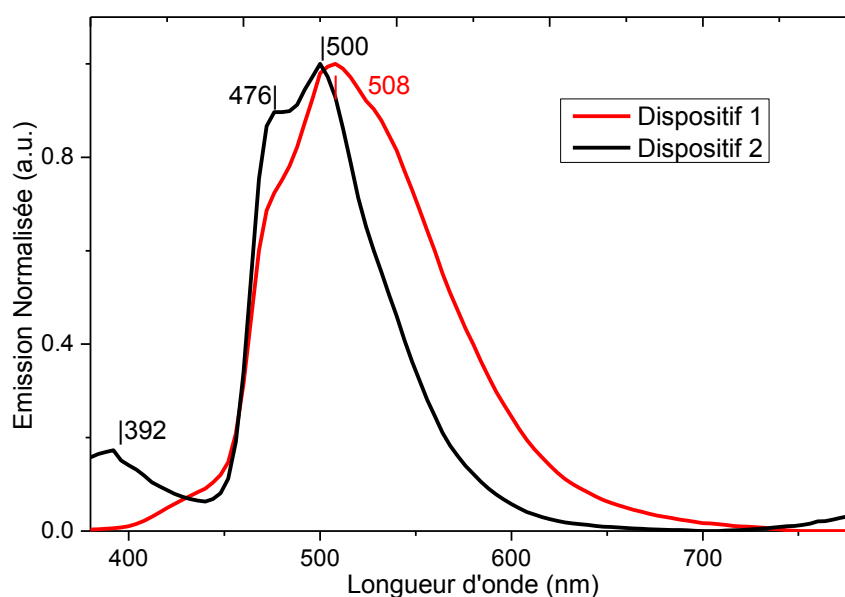


Figure 39. Spectres d'EL des dispositifs 1 et 2 à  $J = 15$  mA/cm<sup>2</sup>

Les spectres d'EL des dispositifs 1 et 2 ont été enregistrés à une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> et sont présentés figure 39. Le spectre d'EL du dispositif 1 est constitué d'une bande principale à 508 nm, celui du dispositif 2 est constitué de trois bandes, une de faible intensité à 392 nm et deux correspondant à l'émission du FIrpic<sup>40</sup> à 476 nm et 500 nm.

A partir de ces spectres, les coordonnées chromatiques ont été calculées (voir chapitre 1, I/E) à (0.26; 0.47) pour le dispositif 1 et à (0.17; 0.41) pour le dispositif 2. Le dispositif 1 possède donc une émission verte et le dispositif 2 une émission bleue ciel. Cette différence s'explique par le fait que le spectre du dispositif 1 est plus large que celui du dispositif 2, ce qui peut être dû à une émission de l'Alq3 ( $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ ).<sup>41</sup> Enfin, la bande à 392 nm du spectre d'EL du dispositif 2 correspond à la fluorescence de ses composants (voir partie ii, figure 42).

Dans ces deux dispositifs, on observe donc la superposition des émissions des matériaux fluorescents et du FIrpic. Cependant seul le dispositif 2 possède une émission bleue.

- Comparaison des performances

Une des principales caractéristiques d'une OLED est la tension de seuil ( $V_{\text{on}}$ ). Dans ces travaux elle est définie comme la tension à partir de laquelle la luminance dépasse les  $1 \text{ cd/m}^2$ . Cette valeur est directement liée à l'injection des charges, ainsi un dispositif dans lequel les charges sont injectées efficacement aura une faible tension de seuil.

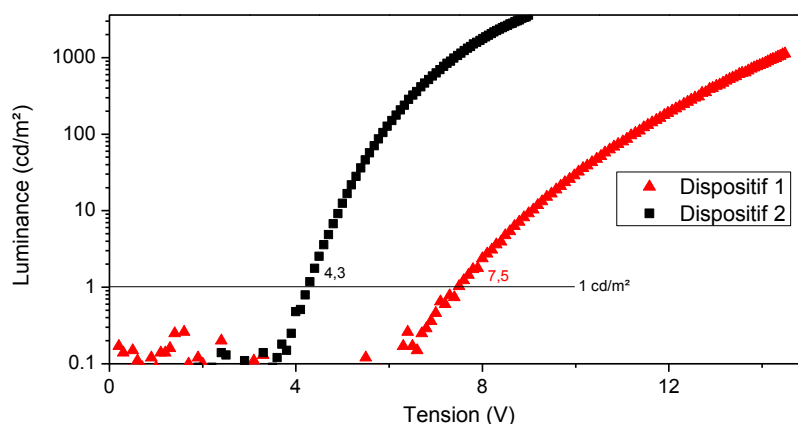


Figure 40. Courbe luminance/tension des dispositifs 1 et 2

Les tensions de seuil ont été mesurées à 7,5 V pour le dispositif 1 et à 4,3 V pour le dispositif 2 (figure 40). L'injection des charges est donc facilitée dans le dispositif 2 par rapport au dispositif 1. Cette différence peut être expliquée par l'ajout du TCTA dans la partie anodique dont le niveau de la HOMO (-5,7 eV) se situe entre celui du NPB (-5,4 eV) et celui de (A0) (-5,8 eV).

Les performances des dispositifs sont estimées par quatre grandeurs (voir chapitre 1, I/E):

- la luminance ( $L$  en  $\text{cd/m}^2$ ), qui représente la quantité de lumière émise

- les efficacités lumineuses (LE en  $\text{cd/A}$ ) et énergétiques (PE en  $\text{lm/W}$ ), qui représentent le ratio d'intensité lumineuse par le courant (LE) et le ratio d'intensité lumineuse par la puissance (PE).
- L'efficacité quantique externe (EQE en %) qui est le rapport des photons émis sur les charges "consommées", il apporte des informations similaires que les LE et PE mais ne tient pas compte de la sensibilité de l'œil.

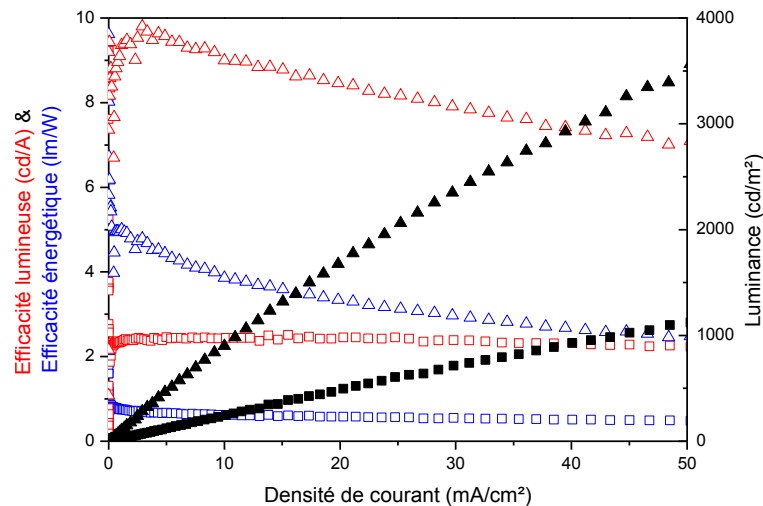


Figure 41. Performances des dispositifs 1 (■) et 2 (▲), efficacité lumineuse en rouge, efficacité énergétique en bleu, luminance en noir

La figure 41 présente l'évolution de  $L$ ,  $LE$  et  $PE$  en fonction de la densité de courant ( $J$ ), pour les dispositifs 1 et 2. On note deux évolutions distinctes:

- la luminance augmente avec la densité de courant, cependant l'augmentation est plus forte dans les faibles densités de courant et cette augmentation s'atténue à haut courant.
- Les efficacités  $PE$  et  $LE$  ont des maxima lorsque  $J \approx 0$  et décroissent avec l'augmentation de la densité de courant.

Ces dispositifs émettent donc plus de lumière à haute densité de courant, alors que leur efficacité est maximale à bas courant. Le tableau 6 présente les principales caractéristiques de ces dispositifs avec les conditions auxquelles elles sont enregistrées. Ainsi le  $V_{on}$  est pris lorsque  $L \geq 1 \text{ cd/m}^2$ ; les efficacités  $LE$  et  $PE$  sont prises à  $J = 1 \text{ mA/cm}^2$  et  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ ; l'EQE et les coordonnées chromatiques ( $x;y$ ) sont prises à  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ ; le maximum de luminance ( $L_{max}$ ) est rapporté avec la densité de courant à laquelle il est atteint.

Tableau 6. Grandeurs caractéristiques des dispositifs 1 et 2

Dispositif	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	$L = 1^a$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	
1	7,5	2,3	2,4	0,8	0,6	0,9	0,26; 0,47	860 (60)
2	4,3	9,1	9,0	5,0	3,9	3,8	0,17; 0,41	2500 (60)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

Le dispositif 1 a des efficacités LE et PE et un EQE moins grands que ceux du dispositif 2. Le dispositif 2 est donc plus efficace, l'ajout des couches bloqueuses de triplet (TCTA et TPBI) permet donc une amélioration des performances. De plus, la luminance maximale atteinte est de 860 cd/m<sup>2</sup> pour le dispositif 1 et de 2500 cd/m<sup>2</sup> pour le dispositif 2 pour une densité de courant égale ( $J = 60$  mA/cm<sup>2</sup>). Le dispositif 2 est donc plus efficace et produit plus de lumière que le dispositif 1. Enfin, les différences dans les spectres d'EL (figure 39) sont visibles sur les coordonnées chromatiques. En effet, avec des coordonnées de (0,26; 0,47), l'émission du dispositif 1 est plutôt verte alors que celle du dispositif 2 (0,17; 0,41) est plutôt bleue ciel, ce qui est classique pour une émission de FIrpic.<sup>40</sup>

L'architecture du dispositif 2 permet donc d'atteindre de meilleures performances tout en conservant la luminescence bleue ciel du FIrpic. Cette architecture sera donc conservée dans la suite de ces travaux, seule la couche émissive sera changée afin de pouvoir comparer les différentes matrices dans les mêmes conditions.

## **ii) Performances**

Les matrices (**A0**), (**A**), et (**A'**) ont été intégrées à des couches émissives de dispositifs d'architecture 2 (figure 38). Pour chaque matrice cinq dispositifs ont été préparés :

- Un dispositif non dopé, où l'EML est exclusivement constituée de la matrice fluorescente.
- Deux dispositifs avec un dopant vert Ir(ppy)<sub>3</sub>, dans lesquels l'EML est constituée de la matrice dopée à 10% ou à 20%.
- Deux dispositifs avec un dopant bleu ciel FIrpic, dans lesquels l'EML est constituée de la matrice dopée à 10% ou à 20%.

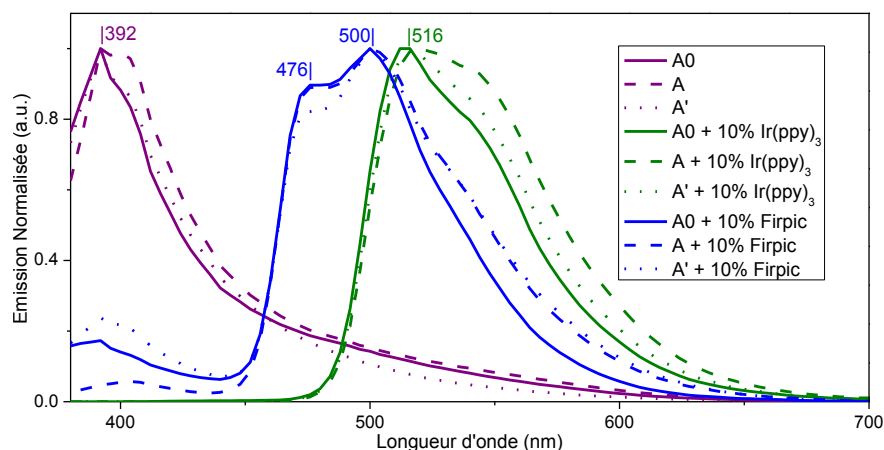


Figure 42. Spectres d'EL des dispositifs à base de (A0), (A), et (A') à  $J = 15 \text{ mA/cm}^2$ .

Les spectres d'EL de dispositifs non dopés et dopés à 10% sont présentés figure 42, on observe trois cas de figures :

- Les spectres des dispositifs non dopés ont une émission violette dont le maximum est à 392 nm
- Les spectres des dispositifs  $\text{Ir(ppy)}_3$  ont une émission verte dont le maximum est à 516 nm
- Les spectres des dispositifs Firpic ont une émission bleu ciel composé de deux bandes à 476 nm et 500 nm.

Le fait que les spectres d'EL des PhOLED bleues ou vertes soient identiques est normal car l'émission provient principalement du dopant lui-même indépendamment de la matrice hôte. On notera cependant dans le cas des PhOLED bleues en plus de l'émission du Firpic (476-500 nm), une émission faible centrée vers 400 nm semblable à celle observée dans les diodes non dopées.

Concernant les dispositifs non dopés, ils ne sont pas censés avoir les mêmes spectres d'EL et l'émission des matrices à l'état solide (voir I/C/ii, figure 26) est centrée entre 350 nm et 360 nm (voir I/C/iii) hors du domaine de caractérisation du dispositif (domaine visible de 380 nm à 780 nm). Après avoir réalisé des expériences complémentaires, cette émission vers 390 nm a été attribuée à la présence de TCTA, soit par émission du TCTA lui-même, soit par formation d'exciplexe (état excité intermoléculaire) à l'interface TCTA/EML. Cette émission due à la présence de TCTA se retrouve également bien que faible sur les spectres d'EL des dispositifs dopés au Firpic.



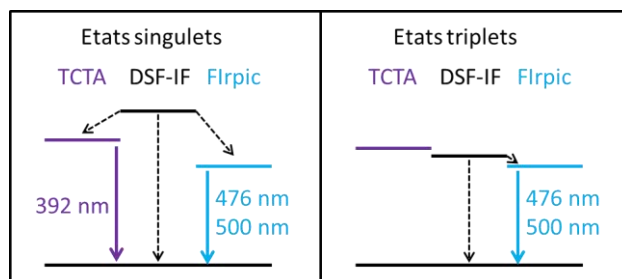


Figure 43. Chemins de désexcitation de l'état excités  $S_1$  et  $T_1$  des DSF-IF dans les dispositifs dopés FIrpic

En supposant que l'ensemble des excitons se forment dans les matrices DSF-IF, il existe trois chemins de désexcitation pour les états  $S_1$  (figure 43):

- Le DSF-IF peut fluorescer mais cette émission n'est pas détectable.
- Des transferts d'énergie peuvent se faire avec entre les états  $S_1$  du DSF-IF et du TCTA ou du FIrpic, ce qui conduira à une émission dans le violet ou dans le bleu ciel.

Les états excités triplet  $T_1$  peuvent se désexciter de deux manières différentes :

- Par conversion interne (non radiatif)
- Par transfert Dexter avec le  $T_1$  du FIrpic ce qui conduit à une émission bleu ciel.

Ainsi, les états singulet (25%) conduisent à l'émission du TCTA et du FIrpic et les états triplet (75%) conduisent uniquement à l'émission du FIrpic. On retrouve bien le spectre d'EL des dispositifs dopés FIrpic, dans lesquels on observe majoritairement l'émission du FIrpic avec une petite contribution du TCTA.

Les grandeurs caractéristiques des dispositifs sont présentées dans le tableau 7. L'émission des dispositifs non dopés n'étant pas celles des matrices, l'analyse de leurs performances n'apporte pas d'information sur le comportement des matrices en OLED. Cependant on observe des variations de  $V_{on}$  pour ces trois matrices (**A0**), (**A**), et (**A'**). L'injection des charges est donc favorisée pour le dispositif à base de (**A**) ( $V_{on} = 5,0$  V) par rapport à celle des dispositifs à base de (**A0**) ( $V_{on} = 5,4$  V) et de (**A'**) ( $V_{on} = 5,6$  V), alors que ces trois molécules ont des niveaux d'énergie similaires (voir I/C/iii).

Tableau 7. Grandeurs caractéristiques des dispositifs à base de (A0), (A), et (A')

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	
Dispositifs non dopés								
A0	5,4	0,6	0,7	0,3	0,3	1,0	0,19; 0,16	531 (140)
A	5,0	0,6	0,6	0,3	0,2	0,7	0,20; 0,16	715 (170)
A'	5,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0,6	0,17; 0,11	578 (190)
Dispositifs dopés avec l'Ir(ppy) <sub>3</sub>								
A0 + 10%	3,7	45,7	36,5	24,0	15,4	9,0	0,29; 0,64	11 200 (100)
A0 + 20%	3,5	46,9	42,1	27,4	19,4	10,7	0,30; 0,64	14 200 (90)
A + 10%	3,7	58,3	49,6	28,3	18,5	12,3	0,32; 0,62	30 000 (220)
A + 20%	3,7	48,8	43,0	27,5	19,0	11,5	0,33; 0,62	23 500 (150)
A' + 10%	3,7	56,7	51,6	30,3	21,8	13,0	0,30; 0,63	31 500 (240)
A' + 20%	3,6	50,4	46,1	29,5	21,8	12,2	0,31; 0,63	25 200 (160)
Dispositifs dopés avec le FIrpic								
A0+ 10%	4,3	9,1	9,0	5,0	3,9	3,8	0,17; 0,41	2 500 (60)
A0+ 20%	4,1	14,5	13,9	8,0	6,1	5,4	0,17; 0,43	3 300 (50)
A+ 20%	3,9	14,7	13,6	8,3	6,0	4,9	0,20; 0,44	3 300 (60)
A'+ 10%	4,6	8,2	7,3	4,1	2,8	2,9	0,21; 0,43	2 400 (100)
A'+ 20%	4,0	15,2	14,9	8,6	6,6	5,5	0,18; 0,44	4 600 (100)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>.

Les dispositifs dopés Ir(ppy)<sub>3</sub> sont caractérisés par une émission verte et des Von entre 3,5 V et 3,7 V (tableau 7). Les performances sont en moyenne dix fois plus importantes que celle des dispositifs non dopés, il y donc une forte amélioration des performances grâce au système matrice-dopant. On observe une légère variation dans les performances des dispositifs, ceux à base de (A') (EQE = 13,0 % à 10% de Ir(ppy)<sub>3</sub> et 12,2% à 20% de Ir(ppy)<sub>3</sub>) étant plus performants que ceux à base de (A) (EQE = 12,3 % à 10% de Ir(ppy)<sub>3</sub> et 11,5% à 20% de Ir(ppy)<sub>3</sub>) et (A0) (EQE = 9,0 % à 10% de Ir(ppy)<sub>3</sub> et 10,7% à 20% de Ir(ppy)<sub>3</sub>).

Avec l'augmentation du taux de dopage on observe deux comportements différents sur les performances et sur la luminance maximum :

- Pour les dispositifs à base de (A0), l'augmentation du taux de dopage de 10% à 20% augmente l'efficacité ainsi que la luminance maximum.
- Pour les dispositifs à base de (A) et (A'), l'augmentation du taux de dopage de 10% à 20% diminue l'efficacité ainsi que la luminance maximum. Dans ces dispositifs, un taux de dopage élevé favorise l'annihilation triplet-triplet qui vient neutraliser les états T<sub>1</sub> du dopant. Les performances diminuent donc à haut taux de dopage.

La meilleure diode de cette série est celle dont l'EML est constituée de (A') + 10% Ir(ppy)<sub>3</sub>. Dans cette diode, un EQE de 13,0 % est atteint et la luminance maximum est de 31500 cd/m<sup>2</sup> à 240 mA/cm<sup>2</sup>.

Pour les dispositifs à base de FIrpic, l'augmentation des taux de dopages conduit à une augmentation de performances (EQE<sub>10%</sub> = 2,9% et EQE<sub>20%</sub> = 5,5% pour (A')) et de la luminosité maximale (L<sub>max10%</sub> = 2400 cd/m<sup>2</sup> et L<sub>max20%</sub> = 4600 cd/m<sup>2</sup> pour (A')). On observe également une diminution de la tension de seuil lorsque le taux de dopage est élevé ce qui indique que le FIrpic facilite l'injection des charges dans l'EML (Von = 4,3 V pour A0 + 10% FIrpic, 4,1V pour A0 + 20% FIrpic et Von = 4,6 V pour A' + 10% FIrpic, 4,0 V pour A' + 20% FIrpic). Les performances changent légèrement par variation de la matrice, ainsi les dispositifs à base de (A') (EQE = 5,5% avec 20% de FIrpic) sont plus performants que ceux à base de (A0) (EQE = 5,4% avec 20% de FIrpic) et (A) (EQE = 4,9% avec 20% de FIrpic).

La meilleure diode de cette série possède une EML (A') + 20% FIrpic. Dans cette diode, un EQE de 5,5% est atteint et la luminance maximale atteint les 4600 cd/m<sup>2</sup>. Les performances sont donc moins importantes que dans le cas des diodes avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub>.

Tableau 8. Grandeurs caractéristiques des dispositifs à base de mCP

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m²) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	
Dispositifs dopés avec l'Ir(ppy) <sub>3</sub>								
mCP + 10%	3,2	63,8	53,3	38,8	25,3	13,6	0.29; 0.64	43 100 (210)
mCP + 20%	3,2	44,6	41,7	29,4	21,4	11,4	0.29; 0.64	31 850 (220)
Dispositifs dopés avec le FIrpic								
mCP + 10%	4,1	11,0	14,5	6,1	6,1	6,0	0,18;0,43	5 930 (100)
mCP + 20%	3,8	18,2	20,7	10,8	9,7	8,2	0,18;0,44	9 060 (110)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>.

Pour conclure sur cette partie, des diodes dopées et non dopées préparées à partir des DSF-IF (A0), (A), et (A') ont été comparées à celle des dispositifs à base de mCP. Le mCP (voir chapitre 1, II/B/i) sera utilisé comme référence afin de permettre une comparaison des performances avec la littérature.

Pour les dispositifs à base de FIrpic, les meilleures performances sont atteintes lorsque l'EML est constituée de mCP + 20% FIrpic, l'EQE est alors de 8,2 % (tableau 8). Les performances sont donc inférieures à celle rapportées pour les dispositifs du chapitre 1, dans lequel les dispositifs à base de mCP pouvaient atteindre les 18% (dispositif E et F, voir

chapitre 1, II/B/i). Ceci nous indique que l'architecture choisie n'est probablement pas la plus efficace pour les PhOLEDs dopées au FIrpic.

Par comparaison avec les DSF-IF, dans la meilleure configuration, un EQE de 5,5 % a été atteint soit 33% de moins que le mCP ( $\text{EQE}_{\text{max}} = 8,2\%$ ). Les DSF-IF sont donc des matrices moins adaptées à l'utilisation avec le FIrpic que le mCP.

Pour les dispositifs à base d'Ir(ppy)<sub>3</sub>, les meilleures performances sont atteintes lorsque l'EML est constituée de mCP + 10% FIrpic, l'EQE est alors de 13,6 % (tableau 8). Ces performances sont donc comparables à celles des dispositifs à base de (A') dans lesquels un EQE de 13,0% a été atteint. Les matrices DSF-IF et mCP sont aussi efficaces pour l'utilisation avec le dopant vert Ir(ppy)<sub>3</sub>.

Le principal atout de l'architecture moléculaire DSF-IF est la stabilité de ces matériaux. En effet, comme nous l'avons vu lors de l'étude de leurs propriétés, ceux-ci ne présentent aucune transition vitreuse et une température de décomposition élevée (voir I/B/v). Une étude a donc été réalisée pour étudier la stabilité dans le temps de PhOLED dopées au FIrpic avec comme matrice le DSF-IF (A') ou le mCP. Les résultats n'ont pas encore permis de mettre en évidence une meilleure stabilité des dispositifs à base de DSF-IF.

Pour conclure sur cette partie OLED, plusieurs dispositifs dopés et non dopés ont été préparés à partir des matrices DSF-IF. De l'analyse de ces résultats nous pouvons tirer trois principales informations:

- Les dispositifs non dopés ne permettent pas d'observer l'émission des matériaux DSF-IF. Cependant, la tension de seuil de ces dispositifs nous informe sur la facilité d'injection des charges dans ces matériaux. Ces travaux sont le premier exemple d'utilisation dérivés DHIF comme matrice pour des dopants phosphorescents.
- Les dispositifs phosphorescents verts et bleus fonctionnent, ce qui indique qu'on a un transfert efficace de la matrice au dopant et que le  $E_T$  des matrices DSF-IF méta est suffisant pour cette application.
- La comparaison des performances avec le mCP a montré que les DSF-IFs sont aussi efficaces que le mCP comme matrice pour Ir(ppy)<sub>3</sub>, alors que les DSF-IFs sont des molécules purement hydrocarbonées sans propriétés particulières de transport de charges. Cependant, pour le dopant bleu FIrpic les performances des dispositifs à base de DSF-IF sont plus faibles que celles des dispositifs à base de mCP.

Ces résultats viennent donc valider l'utilisation des DSF-IFs comme matrice hôte pour des dopants phosphorescents. Cependant une optimisation de la structure des DSF-IFs est envisageable afin d'améliorer les performances des dispositifs bleus. Dans les parties suivantes nous nous intéresserons à la modification de cette plateforme DHIF méta et à l'intégration de ces nouvelles matrices dans des dispositifs, tout en conservant la même architecture.

## II) Modification des systèmes $\pi$ externes

### A) Objectifs

Comme nous l'avons vu précédemment, les DSF-IF sont des molécules qui peuvent être utilisées comme matrice hôte dans des PhOLED. Cependant les performances des dispositifs doivent pouvoir être améliorées. Pour cela, comme vu dans le chapitre 1, il y a deux principales améliorations possibles : optimiser la structure du dispositif ou modifier la matrice pour adapter ses propriétés. Dans la partie précédente, une optimisation de la structure avait déjà été réalisée sur le DSF(tBu)<sub>4</sub>-IF méta "syn" (**A0**), bien que chaque molécule devrait avoir une structure optimale différente, celle-ci sera gardée afin de pouvoir comparer directement les matrices entre-elles.

Les optimisations que nous pourrions ainsi apporter se feront sur la matrice et en regardant la structure des PhOLEDs précédemment décrites, on peut voir un défaut principal. En effet, l'architecture ne dispose pas de bloqueur d'électrons, ceci est dû au fait que les DSF-IF ont des LUMOs très hautes, ce qui fait que les électrons peuvent passer de la couche émissive au TCTA et rejoindre l'anode. Dans ce cas, la recombinaison électron-trou se fait à l'anode et ne conduit pas à l'émission de photon. De plus, il n'existe pas de matériau connu ayant une LUMO suffisante haute pour être utilisé comme bloqueur d'électron avec les DSF-IF et de manière pratique nous n'avons pas la capacité d'ajouter une couche supplémentaire dans le dispositif (8 creusets de sublimation disponibles). Donc la seule solution viable est de baisser la LUMO des DSF-IF et de minimiser la perte des électrons à l'anode. Pour ceci deux solutions possibles s'offrent à nous:

- Ajouter des groupements électrodéficients.
- Augmenter la conjugaison.

Bien évidemment avec un  $E_T$  de 2,76 eV, il n'est pas envisageable d'augmenter la conjugaison, ceci entraînerait une baisse de l'  $E_T$  qui empêcherait le bon fonctionnement du dispositif. Donc la solution qui a été choisie est de fonctionnaliser l'architecture des DSF-IF en incluant des transporteurs d'électrons. Il a donc été choisi d'introduire une fonction sulfone à la structure sous forme de fonctions thioxanthène-dioxyde (TXO<sub>2</sub>). Ce sont des unités très peu étudiées dans la littérature et inexistantes dans le domaine des OLEDs. La stratégie de ce

design consiste à remplacer les unités fluorène des DSF-IFs par ces groupements TXO<sub>2</sub> (figure 44).

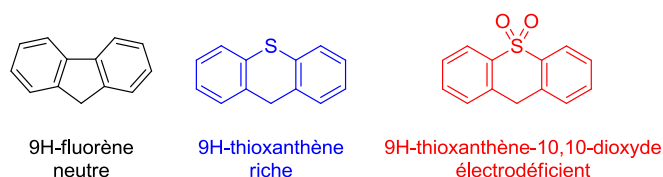


Figure 44. Fluorène (F), Thioxanthène (TX) et Thioxanthène-dioxyde (TXO<sub>2</sub>).

D'un point de vue synthétique la préparation des dérivés TXO<sub>2</sub> nécessite la synthèse de leurs analogues réduits : les TXs qui sont des groupements riches en électrons, du fait de la présence de l'atome de soufre (voir Chapitre 1, II/A/i) La synthèse de **(C)** nous permettra donc d'étudier dans un premier temps l'influence de l'état d'oxydation du soufre sur les propriétés optiques et électrochimiques. Puis le composé **(D)** (figure 45) sera intégré à la couche émissive d'une PhOLED. Ces travaux représentent le premier exemple de dérivés DHIF électrodéficients.

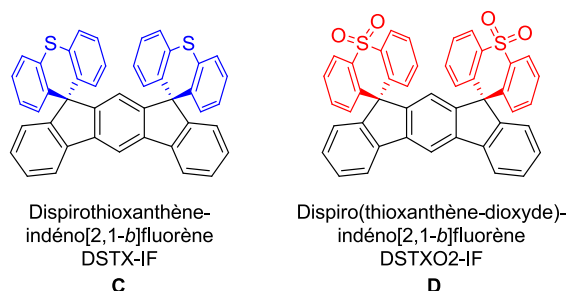


Figure 45. Dérivés TXsprésentés dans cette partie II

## B) Synthèse des dérivés TX

Du point de vue synthétique, deux voies ont été envisagées : via le 2,2"-diiodo-m-terphényle (**3**), ou via l'indéno[2,1-*b*]fluorène-5,7-dione (**11**) (schéma 9). La particularité de la première voie est qu'un dithioxanthénol-m-terphényle (**3'**) serait préparé à partir du DITP (**3**), et que la cyclisation de cet intermédiaire pourrait conduire à la formation des deux isomères "syn" (**C**) et "anti" (**C'**) (schéma 9).

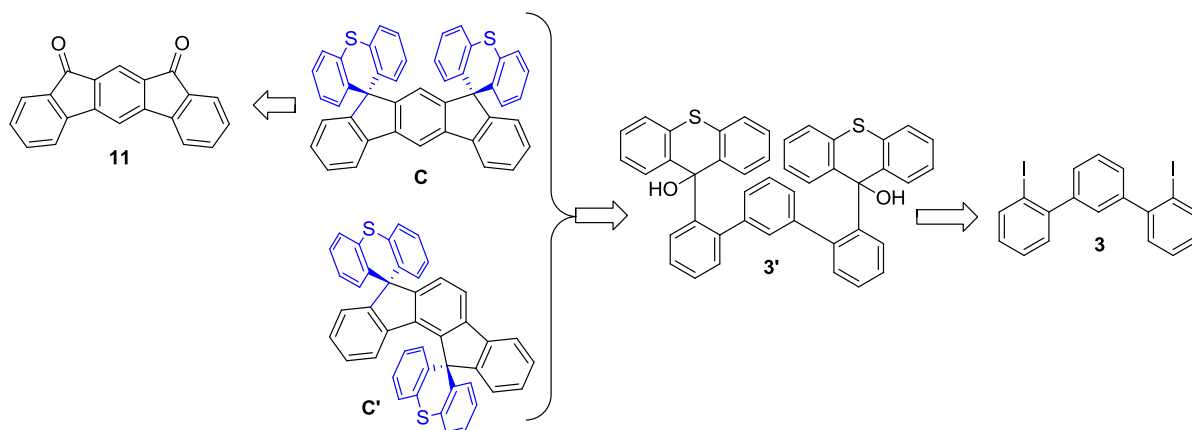


Schéma 9. Schéma de rétrosynthèse des dérivés TXs (C) et (C')

L'avantage de cette stratégie serait donc de pouvoir synthétiser deux isomères en une seule étape, mais le risque serait que les deux isomères soient inséparables. C'est pour cette raison qu'une seconde voie a été choisie permettant de s'affranchir de l'isomère anti. Cette voie de synthèse permet de former sélectivement l'isomère "syn" (C) en utilisant l'IF-dione (**11**) dont la synthèse est précédemment détaillée (voir schéma 8, figure I/B/iii).

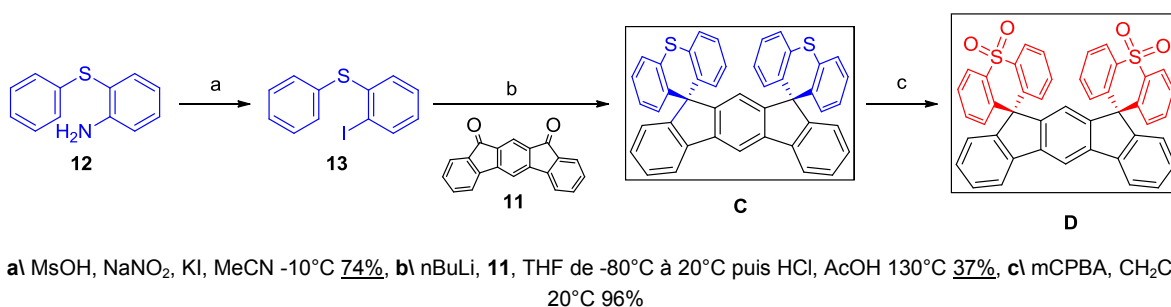


Schéma 10. Synthèse des dispiroTX-IF.

La synthèse se fait par réaction du 2-phénylsulfanyl-phényllithium sur l'IF-dione (**11**), cependant les intermédiaires halogénés n'étant pas commerciaux, une étape supplémentaire est nécessaire. Ainsi, la 2-phénylsulfanyl-aniline (**12**) est converti en dérivé iodé (**13**) par une réaction de Sandmeyer, puis le lithien est formé à partir de ce composé et est ajouté sur l'IF-dione (**11**). Trois diastéréoisomères d'indénofluorène-diol sont alors formés (figure 46), ceux-ci ne sont pas isolés et sont directement cyclisés dans de l'acide acétique conduisant au Dispirothioxanthène-indéno[2,1-*b*]fluorène (DSTX-IF) (C), avec un rendement de 37%.



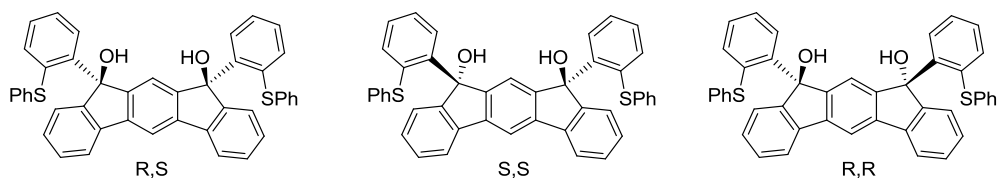


Figure 46. Diastéréoisomères formés lors de l'addition du 2-phénylsulfanyl-phényl lithien sur (11)

On peut noter que ce rendement est assez faible malgré les 5 équivalents de lithien utilisés. Les groupements TXs de **(C)** sont ensuite oxydés en présence d'acide méta-chloroperbenzoïque (mCPBA). Cette conversion des fonctions thioéthers en sulfones se fait avec un rendement quasi quantitatif (96%), le Dispiro(thioxanthène-dioxyde)-indéno[2,1-*b*]fluorène (DSTXO<sub>2</sub>-IF) **(D)** est isolé après purification par chromatographie sur gel de silice. La comparaison de **(C)** et **(D)** avec le DSF-IF **(A)** a été réalisée par spectroscopie RMN.

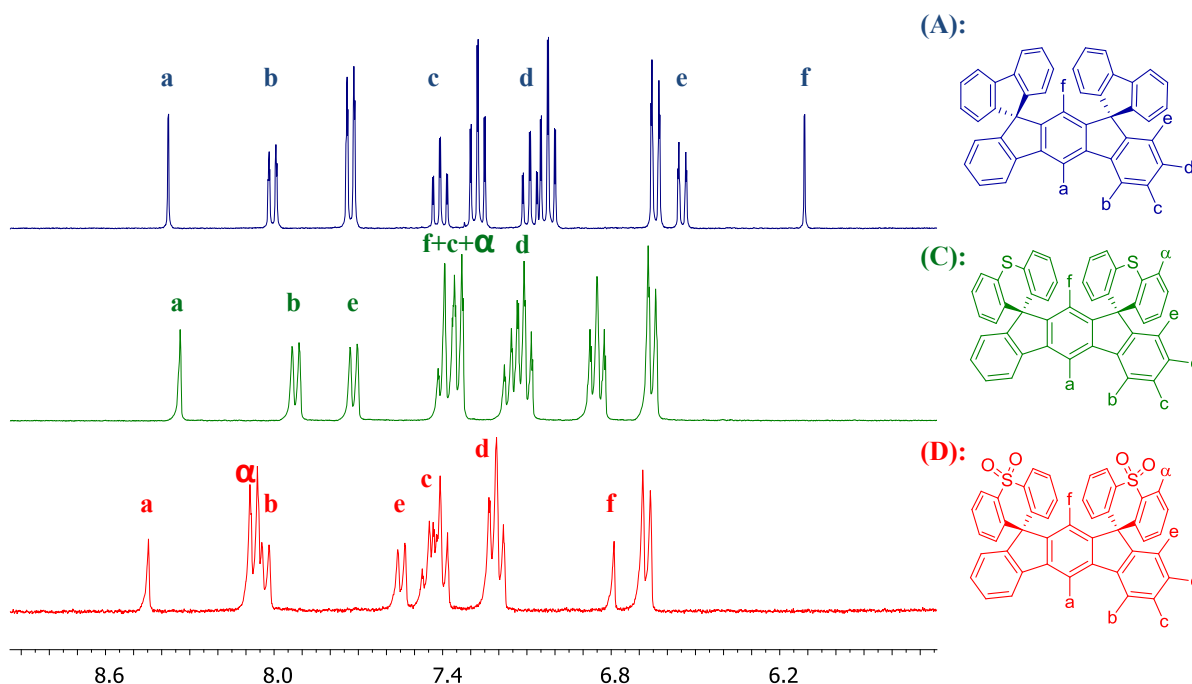


Figure 47. Spectres RMN <sup>1</sup>H de (A), (C) et (D), dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

En spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, on peut observer que les déplacements chimiques des signaux correspondant aux protons (a-f) du DHIF de **(C)** et **(D)** varient beaucoup par rapport à ceux du DSF-IF **(A)** (figure 47). Particulièrement les signaux des protons e (**(C)**: 7,7 ppm / **(D)**: 7,4 ppm) et f (**(C)**: 7,4 ppm / **(D)**: 6,8 ppm) sont déblindés par rapport à ceux de **(A)** (e: 6,6 ppm / f: 6,1 ppm). Cet effet est dû au fait que les protons e et f sont situés dans les cônes de blindage des fluorène. Or dans **(C)** et **(D)** le cycle à 5 atomes de **(A)** est remplacé par un cycle à 6 atomes, et les effets sur les protons adjacents sont moins importants que pour **(A)**.

En comparant les deux molécules **(C)** et **(D)**, on peut voir que le signal du proton "f" est fortement influencé par le degré d'oxydation du soufre (**(C)**: 7,4 ppm et **(D)**: 6,8 ppm). Enfin, le déplacement chimique du signal correspondant au proton en alpha du soufre sur l'unité TX "α" est lui aussi très fortement influencé par l'oxydation du soufre avec un décalage de 0,8 ppm entre le thioéther **(C)** (7,4 ppm) et la sulfone **(D)** (6,8 ppm), à cause de l'effet électroattracteur de la fonction sulfone.

Les deux composés **(C)** et **(D)** sont très stables et se décomposent sans fusion vers 340°C pour **(C)** et au-delà de 350°C pour **(D)**, montrant une stabilité thermique similaire à celle de **(A)** (333°C). Le composé **(C)** migre sur la silice de façon similaire au composé **(A)**, en revanche les fonctions sulfones ayant de fortes interactions avec la silice, le composé **(D)** migre plus lentement ( $R_f \sim 0,3$  / 25% AcOEt : 75% Pentane). Au niveau de la solubilité, le composé **(C)** a une solubilité semblable au DSF-IF **(A)** alors que le composé **(D)** est très insoluble, avec une faible affinité pour les solvants chlorés ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) dans lesquels la saturation est atteinte vers 2-3  $\text{mg.mL}^{-1}$ . Ce dernier point a rendu la caractérisation par RMN assez délicate.

A l'issue de ces synthèses, les deux molécules à base de TX et  $\text{TXO}_2$  ont été préparées. Seule une centaine de milligrammes de **(C)** a été préparé pour permettre de réaliser l'étude des propriétés de la molécule alors que **(D)** a été synthétisé à l'échelle du gramme pour permettre son étude et son intégration à des dispositifs phosphorescents.

## C) Etude des propriétés

### i) Spectroscopie d'absorption

Les propriétés d'absorption des molécules **(C)** et **(D)** ont été étudiées et les coefficients d'extinction molaire et le gap optique ont pu être estimés à partir de solutions dans le cyclohexane en suivant le mode opératoire précédemment décrit (voir chapitre 2, I/C/i).

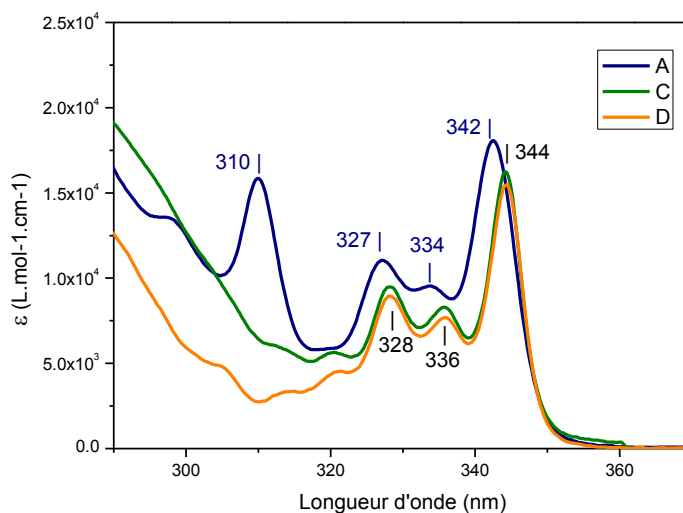


Figure 48. Spectre d'absorption UV-vis du DSF-IF "syn" (A), du TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (E), et du DSPA-IF-CF<sub>3</sub> "syn" (F) dans le cyclohexane

Les spectres d'absorption de **(C)** et **(D)** sont très similaires et présentent les trois bandes du corps DHIF méta "syn" (344 nm, 336 nm et 328 nm) (figure 48). Seul un décalage d'environ 2 nm existe entre les spectres de **(C)** et **(D)** par rapport à celui de **(A)**. Le changement des unités fluorènes par des groupements TXs a donc un effet quasi inexistant sur les transitions de faible énergie. Les coefficients d'extinction molaire sont similaires pour les trois molécules. On notera bien évidemment l'absence sur les spectres UV-vis pour **(C)** et **(D)** de la bande intense vers 310 nm dans la "bande fluorène". En effet, dans les composés TXs(**C**) et **(D)**, l'unité la plus conjuguée est le benzène qui absorbe à de plus hautes énergies (250 nm – 270 nm), contrairement au fluorène qui est conjugué sur l'ensemble des trois cycles. Enfin, le seuil d'absorption de ces trois molécules montre qu'elles ont un gap identique de 3,55 eV.

Tableau 9. Propriétés d'absorption de (C) et (D)

	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm) [ $10^4 \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )]	gap <sub>OPT</sub> (eV)
C	344* (1,6); 336 (0,9); 328 (1,0); 320 (0,6)	3,55
D	344* (1,6); 336 (0,8); 328 (0,9); 320 (0,5)	3,55

\* $\lambda_{\text{max}}$ .

Afin d'avoir une comparaison complète avec les DSF-IF, des calculs similaires de DFT et de TD-DFT (B3LYP / 6-311+G\*\*) ont été réalisés.

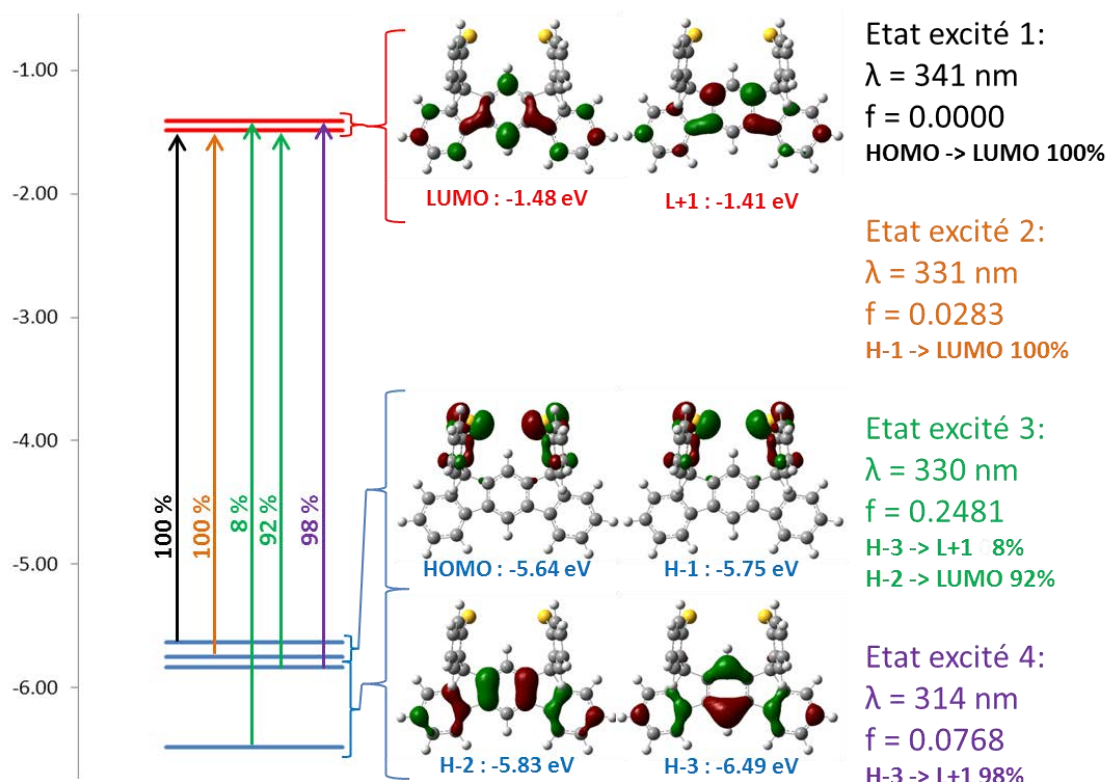


Figure 49. Diagramme des orbitales frontières de (C), et de ses 4 premières transitions électroniques. Calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$ .

Pour (C), le niveau de la HOMO (-5,64 eV) est supérieur en énergie à celui du DSF-IF (A) (-5,72 eV) et est centrée sur les unités TX, ce qui confirme le caractère donneur des unités TXs (figure 49). La LUMO est centrée sur le corps DHIF (-1,48 eV) et est étonnement inférieure à celle du DSF-IF (A) (-1,37 eV). En effet l'incorporation des groupements donneurs TXs laissait prévoir une hausse des niveaux HOMO et LUMO par rapport à ceux de (A). La première transition calculée en TD-DFT a une force d'oscillateur (f) nulle et correspond à un transfert de charge à travers l'espace entre les unités TX et le corps DHIF. La première transition d'intensité significative est une transition DHIF-DHIF (état excité 3, figure

50), et correspond donc aux premières bandes d'absorption du DHIF (entre 325 nm et 345 nm).

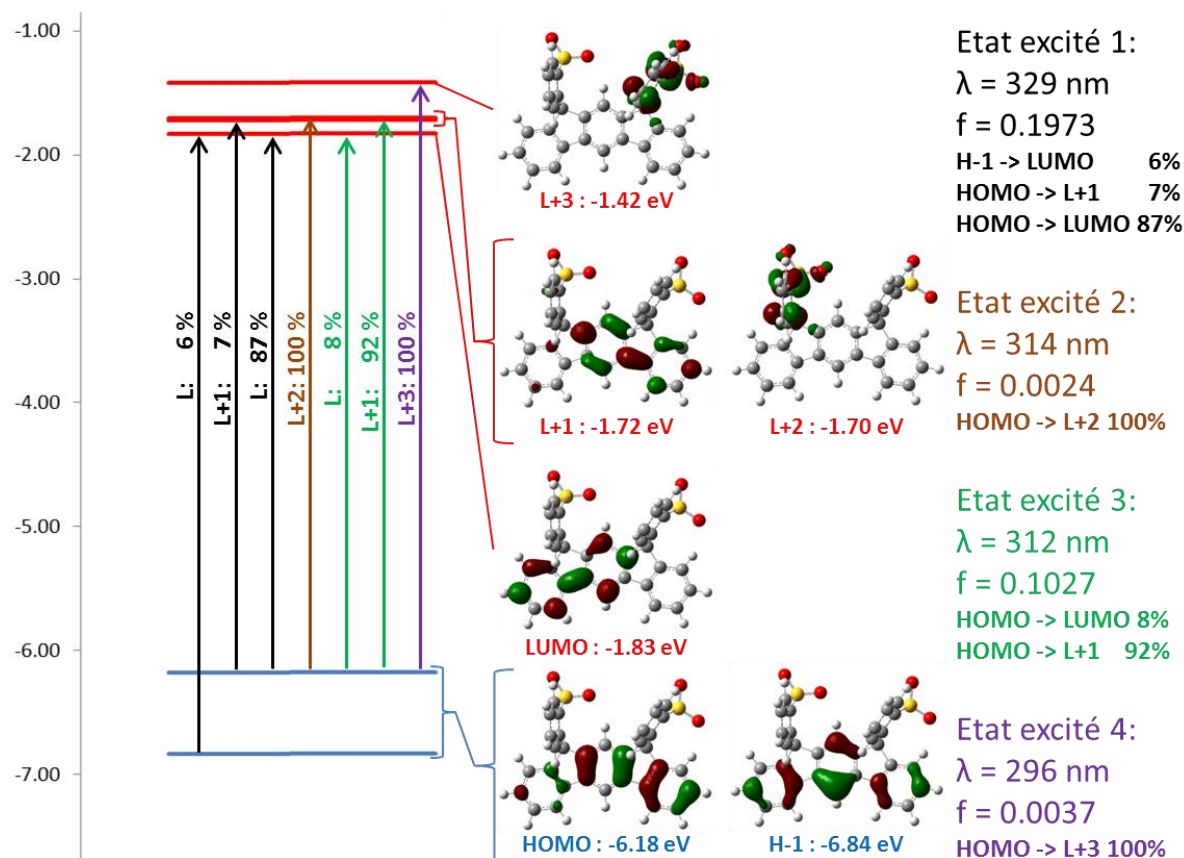


Figure 50. Diagramme des orbitales frontières de (D), et de ses 4 premières transitions électroniques. Calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$ .

Pour (D), la HOMO (-6,18 eV) et les LUMO (-1,83 eV) et LUMO+1 (-1,72 eV) sont centrées sur le corps DHIF avec des niveaux d'énergie largement inférieurs à ceux du DSF-IF (A) (HOMO: -5,72 eV / LUMO: -1,37 eV). Ceci est dû au caractère électroattracteur de la fonction sulfone (figure 50). En TD-DFT, la première transition possédant une force d'oscillateur significative est une transition DHIF-DHIF (état excité 1, figure 50), qui correspond là encore à l'absorption de l'unité DHIF (entre 325 nm et 345 nm).

Dans (D), le groupement TXO<sub>2</sub> agit comme un substituant électroattracteur sur le corps DHIF, et les densités électroniques des orbitales frontières sont centrées sur ce fragment. Cette caractéristique coïncide avec le fait que les propriétés photophysiques sont celles du corps DHIF, comme pour le DSF-IF (A). Alors que pour (C), le calcul situe les orbitales frontières sur des groupements différents (HOMO sur l'unité TX et LUMO sur le corps DHIF). Cette caractéristique sera retrouvée pour les molécules d'architecture D-spiro-A,

dans lesquelles un groupement donneur et un groupement accepteur sont connectés par un pont spiro, présentés dans la partie III, ainsi que dans le chapitre 3. Pour les molécules d'architecture D-spiro-A, la première transition n'est pas observable en spectroscopie d'absorption et les rendements quantiques sont très faible (<5%). Or, expérimentalement on observe que **(A)**, **(C)** et **(D)** ont des propriétés quasi similaires, on peut donc supposer que les propriétés de **(C)** soient également contrôlées par le corps DHIF et que le calcul surestime l'implication des unités thioxanthènes. Cette hypothèse sera vérifiée dans la partie suivante dans laquelle nous verrons que ces trois molécules ont des rendements quantiques similaires.

## ii) Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission en solution et en film, les rendements quantiques et les spectres de phosphorescence ont été enregistrés pour **(C)** et **(D)**. Comme précédemment leur analogue DSF-IF méta "syn" **(A)** est utilisé pour comparer leurs propriétés.

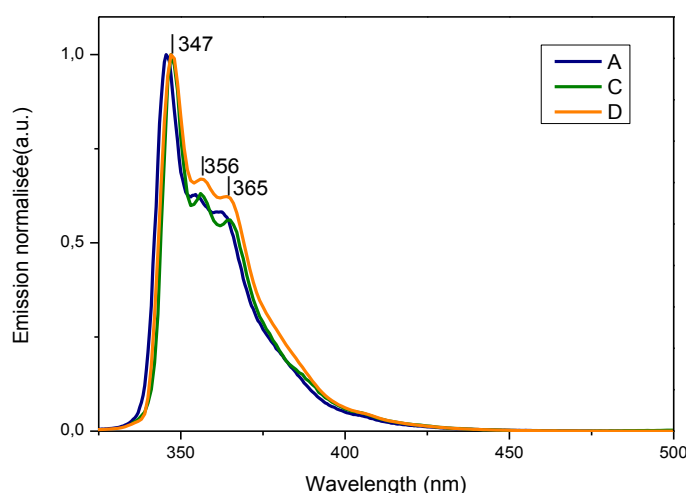


Figure 51. Spectre d'émission normalisé de (A), (C) et (D) dans le cyclohexane,  $\lambda_{exc} = 300$  nm

Les molécules **(C)** et **(D)** présentent un spectre d'émission quasi-identique, avec une émission "miroir" de l'absorption (figure 51). La bande de plus haute énergie est décalée de 1 nm par rapport à celle de **(A)**, confirmant l'émission du corps DHIF. De plus cette émission est décalée de 3 nm par rapport à la première bande d'absorption (figure 48) ce qui représente un très faible déplacement de Stokes. Un faible déplacement de Stokes indique que peu d'énergie est perdue lors de la relaxation des noyaux à l'état excité, ce qui rend compte de la rigidité de la molécule. Concernant les rendements quantiques, 57 % des états excités conduisent à l'émission d'un photon pour **(C)** contre 44% pour **(D)**. Une faible augmentation

du rendement quantique en présence du groupement donneur est donc observée. Mais du fait de la marge d'erreur lors de la mesure ( $\pm 10\%$ )<sup>42</sup> cette tendance reste incertaine. Ces trois molécules ont donc des propriétés d'émission similaires, c'est pourquoi il est raisonnable de penser que les propriétés sont celles du corps DHIF. On peut donc supposer que les calculs de DFT sur **(C)** présentés précédemment ont surestimé l'importance des thioxanthènes. En effet, la transition calculée de plus basse énergie a une force d'oscillateur nulle, et le rendement quantique ne serait pas si élevé si cette molécule se comportait comme une molécule d'architecture D-spiro-A. Ces résultats montrent donc la surestimation de l'importance des TXs dans les calculs DFT/TD-DFT.

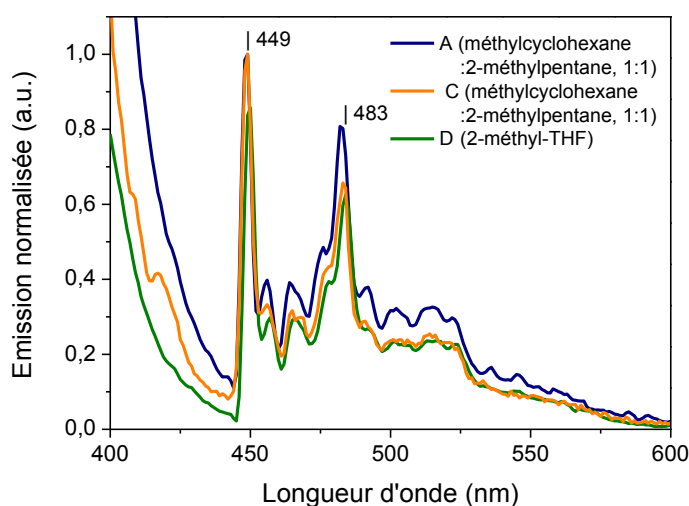


Figure 52. Spectre d'émission de **(A)**, **(C)**, **(D)** à 77K, solvant indiqué entre parenthèses,  $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$

Grâce aux spectres d'émission à 77K (figure 52), la transition de phosphorescence de plus haute énergie a été mesurée pour **(C)** et **(D)** à 449 nm ( $E_T = 2,76 \text{ eV}$ ) soit 1 nm de plus que le DSF-IF **(A)**. On peut donc conclure que comme nous l'avions prévu, la substitution des unités fluorènes par des TXs n'influence pas cet  $E_T$ , sa valeur étant imposée par le corps DHIF.

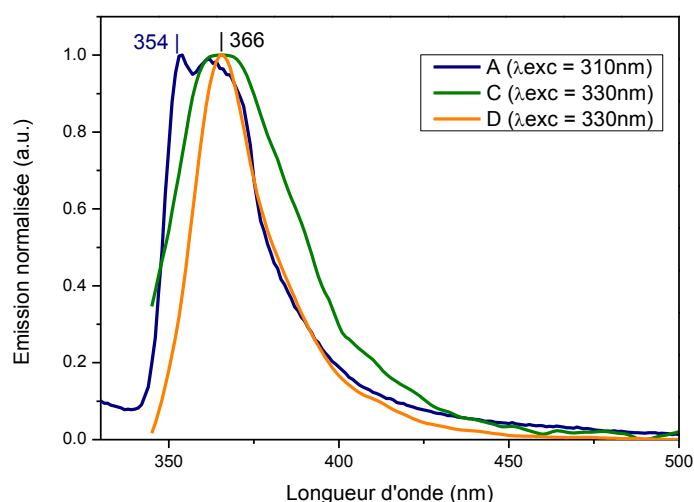


Figure 53. Spectre d'émission à l'état solide de (A), (C) et (D), préparés par spin-coating d'une solution dans le THF (10 g/L pour (A) et (C), saturée pour (D))

Les spectres d'émission des films sont totalement déstructurés et il y a un décalage de 19 nm (0,19 eV) par rapport aux spectres en solution (figure 53). Ceci n'était pas observé pour le DSF-IF (A). On peut donc en conclure qu'il doit exister de faibles interactions entre systèmes  $\pi$  à l'état solide par rapport au DSF-IF (A).

Tableau 10. Propriétés d'émission de (A), (C) et (D)

	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Phi$ (%), [ $\lambda_{exc}$ (nm)] <sup>a</sup>	$E_T$ (eV) <sup>c</sup>	$\tau_{phos}$ (s) <sup>c</sup>
A	346 <sup>*</sup> ; 354; 362	354 <sup>*</sup> ; 362	338	51 [310]	2,77	5,4
C	347 <sup>*</sup> ; 356; 365	366 <sup>*</sup>	251	57 [310]	2,76	4,4
D	347 <sup>*</sup> ; 356; 365	366 <sup>*</sup>	251	44 [310]	2,76	5,9

a) dans le cyclohexane, b) à l'état solide, c) dans 1/1 méthylcyclohexane/2-méthylpentane, \*  $\lambda_{max}$ .

### iii) Etude des propriétés électrochimiques

Dans la partie précédente, nous avons vu que l'introduction des unités TXs n'avaient que peu d'influence sur les propriétés photophysiques et ceci même en changeant le degré d'oxydation du soufre. Ces deux molécules ont été étudiées par voltampérométrie cyclique et là encore comparées à leur analogue DSF-IF (A). Ces analyses devraient mieux rendre compte de l'enrichissement ou l'appauvrissement électronique du corps DHIF. En effet, un appauvrissement du système  $\pi$  sera caractérisé par une baisse des niveaux HOMO et LUMO. La molécule appauvrie se réduira plus facilement que le composé de référence, et sera également plus difficile à oxyder (et inversement pour une molécule enrichie en électrons).



D'un point de vue expérimental, les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions, à l'exception du composé disulfone (**D**) dont la faible solubilité ne permettait pas d'atteindre la concentration de  $3.10^{-3}$  M. Ainsi les voltammogrammes présentés ci-dessous ont été normalisés au maximum de la première vague de réduction/oxydation.

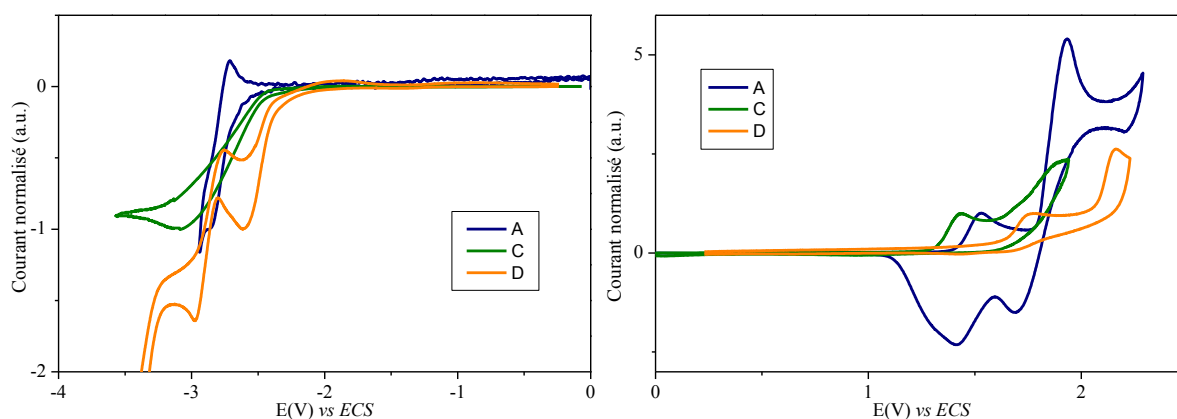


Figure 54. Voltammogrammes de réduction (gauche) dans le THF ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,2M) et d'oxydation (droite) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,2M) de (A) ( $3.10^{-3}$  M), (C) ( $3.10^{-3}$  M), et (D) ( $<3.10^{-3}$  M), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

En oxydation (**C**) et (**D**) présentent deux vagues irréversibles dont les maxima sont de 1,43 V et de 1,89 V pour (**C**) et de 1,77 V et de 2,17 V pour (**D**) (figure 54, droite). L'oxydation de (**D**) est donc plus difficile que celle de (**C**) du fait de l'appauvrissement du système  $\pi$  central par les unités  $\text{TXO}_2$ . Comparé à la première vague d'oxydation de (**A**) dont le maximum est à 1,53 V, l'ordre des pics d'oxydation est en accord avec un appauvrissement du système  $\pi$  central induit par les unités  $\text{TXO}_2$  dans (**D**) et un enrichissement du système  $\pi$  central par les unités TX dans (**C**).

A partir des potentiels de seuil d'oxydation mesurés à 1,31 V pour (**C**) et 1,64 V pour (**D**), le niveau des HOMO est calculé à -5,71 eV et -6,04 eV pour (**C**) et (**D**) respectivement, encadrant la valeur de la HOMO de (**A**) (-5,80 eV).

Enfin, l'oxydation des composés (**C**) et (**D**) n'est pas réversible à 100 mV/s. Seule une réversibilité partielle peut être atteinte à hautes vitesses de balayage (2 V/s). Cette instabilité ne provoque cependant aucune polymérisation à l'inverse de ce qui a été observé pour les DSF-IF (**A**) et (**A'**) (voir I/C/iii).

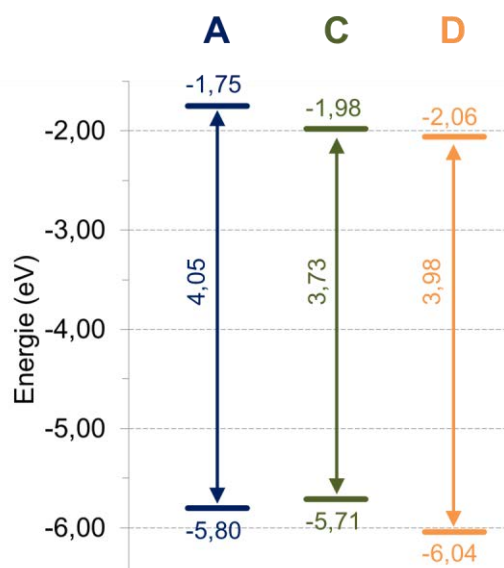


Figure 55. Représentation des niveaux d'énergie HOMO/LUMO, estimés par électrochimie, de (A), (C) et (D)

La réduction de (C) et (D) a été étudiée dans le THF (figure 54, gauche). Entre -2,0 V et -3,5 V vs ECS, (C) présente une vague de réduction dont le maximum est à -3,10 V alors que (D) présente deux vagues de réductions dont les maxima sont à -2,56 V et -2,96 V. Comparé à la première vague de réduction de (A) centrée à -2,75 V, l'ordre des pics de réduction est en accord avec un appauvrissement du système  $\pi$  central induit par les unités TXO<sub>2</sub> dans (D) et un enrichissement de ce même système par les unités TXs dans (C).

Concernant la détermination des niveaux de la LUMO de (C) et de (D), elle a été faite en prenant le potentiel de seuil de ces deux composés et conduit à une LUMO de -1,98 pour (C) et de -2,06 pour (D). L'abaissement de la LUMO est donc plus important dans (D) que dans (C) à cause de l'effet électroattracteur des fonctions sulfones.

Tableau 11. Propriétés électrochimiques de (A), (C) et (D)

	E <sub>ox</sub> (V) <sup>a</sup>	E <sub>onset-ox</sub> (V) <sup>a</sup> / HOMO (eV)	E <sub>red</sub> (V) <sup>b</sup>	E <sub>onset-red</sub> (V) / LUMO (eV)	Gap <sub>elec</sub> (eV)
A	1,53 1,93	1,40 / -5,80	-2,81	-2,65 <sup>b</sup> / -1,75 <sup>b</sup>	4,05 <sup>c</sup>
C	1,43 1,89	1,31 / -5,71	-3,10	-2,42 <sup>b</sup> / -1,98 <sup>b</sup>	3,70 <sup>c</sup>
D	1,77 2,17	1,64 / -6,04	-2,56 -2,96	-2,34 <sup>b</sup> / -2,06 <sup>b</sup>	3,98 <sup>c</sup>

a) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, b) dans le THF c) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour l'oxydation, THF pour la réduction

Par comparaison avec le DSF-IF (A), l'abaissement de la LUMO reste limité pour (D) (0,09 eV). On note également une baisse de la HOMO de 0,24 eV. Ce faible changement au

niveau de la LUMO ne devrait pas influencer grandement sur les performances du dispositif. A l'inverse, la baisse de la HOMO risque de réduire les capacités de transport de trous de **(D)** et de réduire les performances.

#### iv) Structures cristallographiques

Des monocristaux de **(C)** et **(D)** ont été obtenus dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment ( $\text{CDCl}_3$  / pentane). Ainsi une analyse cristallographique montre que le DSTX-IF méta "syn" **(C)** cristallise dans un système triclinique (P-1), et la maille est constituée d'une seule molécule. Le DSTXO<sub>2</sub>-IF méta "anti" **(D)**, cristallise dans un système triclinique (P-1) dont la maille est constituée d'une molécule **(D)** et de deux molécules de  $\text{CDCl}_3$ . Pour ces molécules, la représentation reste la même que celle des DSF-IF avec en plus les atomes de soufre en jaune et les atomes d'oxygène en rouge.

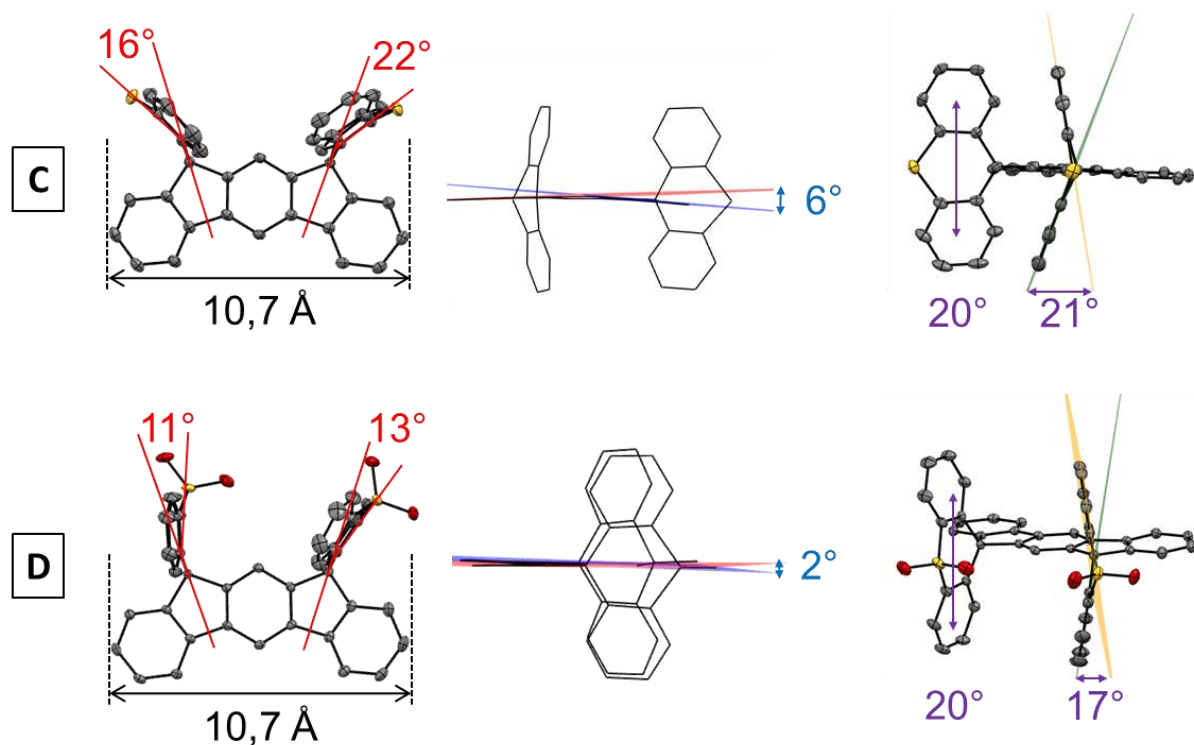


Figure 56. Représentation des structures de **(C)** et **(D)** en ellipsoïde (50% de probabilité) et en fil de fer

Les structures des deux molécules diffèrent principalement sur les unités TXs qui sont plus inclinées (en rouge, figure 88) que les fluorènes. C'est-à-dire qu'on observe une différence "d'inclinaison" entre le plan du cycle central d'un TX et le plan orthogonal au DHIF (rouge figure 56). Cette inclinaison est mesurée à 16° et 22° pour les unités TX de **(C)**, et à 11° et 13° pour les unités TXO<sub>2</sub> de **(D)** alors qu'elle était inférieure à 4° pour les fluorènes de

(A). De même, la torsion de ces unités est elle aussi plus importante, elle a été mesurée comme étant l'angle entre les plans des unités phényles des thioxanthènes. Les unités TX ont une torsion de 21° et 30° contre 17° et 20° pour les TXO<sub>2</sub> (en violet, figure 56). D'une manière générale, les TXs sont donc moins rigides que leurs analogues sulfones.

Concernant le corps DHIF, il est presque identique à ceux des DHIF (B) et DSF-IF (A) avec une longueur de 10,7 Å. Il existe cependant une différence de torsion du DHIF (voir I/C/iv) probablement imputable à la flexibilité des groupements thioxanthènes, ainsi une déformation de 6° est observée pour (C) et 2° pour (D) (en bleu, figure 56) contre 2° pour (A). En effet, plus le pont est substitué par des groupements rigides plus le corps DHIF reste plan.

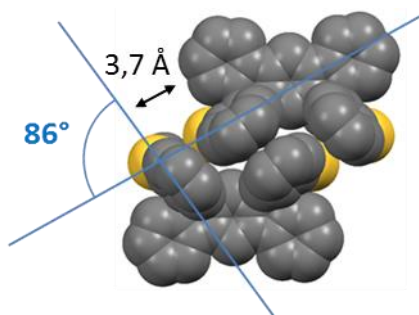


Figure 57. Représentation de l'empilement de (C), représentation en boules (R = rayon de Van Der Waals)

La structure de (C) étant exempte de molécules de solvants, il a été possible de s'intéresser à l'empilement de ces molécules (figure 57). Les DSTX-IF ont tendance à former des dimères à l'état solide et du fait de l'inclinaison des unités thioxanthènes, une autre molécule peut venir s'intercaler entre les deux premiers. On observe donc une proximité (3,7 Å) entre les carbones en β du soufre avec ceux de l'autre unité thioxanthène, avec un angle de 86° entre les deux groupements.

#### v) Analyses thermiques

Des analyses thermiques d'ATG et DSC ont finalement été réalisées pour (D) en vue de son intégration dans des OLEDs. Ces mesures n'ont pas été effectuées sur (C) en raison de la faible quantité de produit disponible, de plus ces mesures n'aurait eu alors que peu d'intérêt puisque l'étude du DSTX-IF s'est limitée aux propriétés de la molécule et non à celles du matériau.

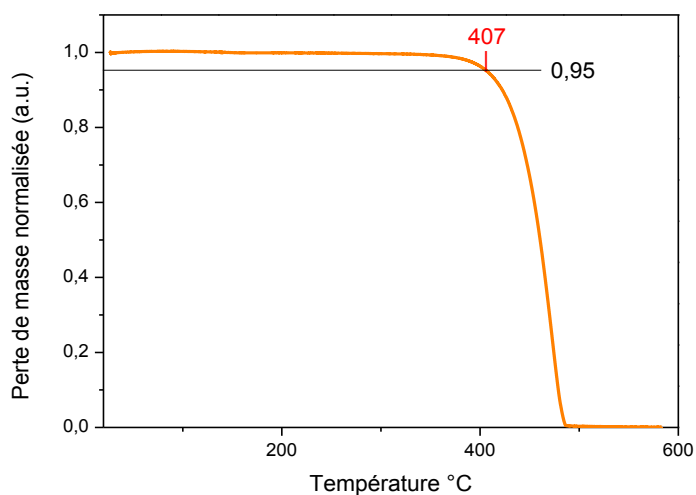


Figure 58. ATG et détermination de la Td du DSTXO<sub>2</sub> (D)

Le DSTXO<sub>2</sub>-IF (**D**) possède une Td à 407°C (figure 58) soit plus de 50°C supérieure à celle des composés DSF-IF (**A**) et (**A'**) (359°C et 330°C respectivement). La molécule (**D**) ayant une masse 22% plus importante du fait de l'introduction des fonctions SO<sub>2</sub> ce résultat n'est pas surprenant. Ce matériau a donc une excellente stabilité thermique mais nécessitera des conditions de sublimation plus drastiques que les composés précédents. Là encore, la DSC (voir annexe) ne montre aucune transition de phase, ce qui confirme que ce matériau est adapté à l'intégration dans des OLEDs.

## D) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs

Les dispositifs préparés à partir de **(D)** sont présentés dans le tableau 12. Les dispositifs ont été préparés en suivant l'architecture définie dans la partie II/D/ii en faisant varier l'EML. Ainsi, un dispositif non dopé, deux dispositifs dopés avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub> (10% et 20%), et deux dispositifs dopés avec le Flrpic (10% et 20%) ont été élaborés avec **(D)** comme matériau pour l'EML.

Tableau 12. Grandeurs caractéristiques des dispositifs à base de **(D)**

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>	
Dispositifs non dopés								
D	6,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,19; 0,16	116 (170)
Dispositifs dopés avec l'Ir(ppy) <sub>3</sub>								
D + 10%	3,2	48,6	42,7	29,5	20,3	11,3	0,33; 0,62	16 700 (110)
D + 20%	3,3	36,9	35,1	22,8	16,9	9,5	0,34; 0,62	15 100 (120)
Dispositifs dopés avec le FIRpic								
D + 10%	4,3	9,4	8,2	5,0	3,3	2,6	0,20; 0,47	1 100 (40)
D + 20%	3,9	14,8	12,6	8,2	5,5	4,1	0,20; 0,46	2 000 (60)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

La diode non dopée ne permet toujours pas d'observer l'émission de l'EML mais seulement celle due à la présence de TCTA. Cependant, l'échange du DSF-IF **(A)** (Von = 5,0 V) par **(D)** (Von = 6,0 V) provoque une augmentation du Von de 1,0 V. L'injection des charges est donc plus difficile dans le dispositif à base de **(D)** que dans celui à base de **(A)**. Ceci peut s'expliquer par le fait que le niveau de la HOMO a fortement diminué (-0,24 eV) suite à l'introduction des fonctions sulfones, ce qui complique l'injection des charges dans l'EML.

Pour les dispositifs dopés avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub>:

- les coordonnées chromatiques indiquent que l'émission est située dans la région verte
- on observe toujours une diminution des performances lorsque le taux de dopage augmente (EQE<sub>10%</sub> = 11,3%, EQE<sub>20%</sub> = 9,5%).

La disulfone **(D)** est légèrement moins adaptée que son analogue DSF-IF **(A)** (EQE = 12,3% avec 10% Ir(ppy)<sub>3</sub>, 11,5% avec 20% Ir(ppy)<sub>3</sub>) à une utilisation comme matrice, mais les performances des dispositifs restent dans la même ordre de grandeur.

Pour les dispositifs dopés avec le FIrpic :

- les coordonnées chromatiques indiquent que l'émission est située dans la région bleue ciel l'augmentation du taux de dopage augmente les performances ( $EQE_{10\%} = 2,6\%$ ,  $EQE_{20\%} = 4,1\%$ ).

Le composé **(D)** est là encore moins performant que le DSF-IF **(A)** ( $EQE_{20\%} = 4,9\%$ ), mais les performances des dispositifs restent dans les mêmes ordres de grandeur.

La matrice **(D)** est donc moins adaptée à l'utilisation comme matrice hôte que le DSF-IF **(A)** correspondant. Cette légère différence peut être liée à la baisse du niveau de la HOMO rendant l'injection des trous plus délicate. De plus, ce dispositif a été optimisé pour les molécules de type DSF-IF possédant une mobilité de trous supérieure à leur mobilité d'électrons. Or la modification structurale s'est faite par addition de fonction sulfones qui devraient augmenter cette mobilité des électrons. Il est donc possible que la zone de recombinaison des excitons ne soit plus centrée dans la zone émissive mais soit décalée vers l'anode, ce qui provoquerait une baisse des performances.

Pour conclure le développement d'un dérivé DHIF méta électrodéficient à partir des groupements  $TXO_2$  n'a permis qu'une modulation limitée des propriétés de l'architecture DHIF. De plus, l'introduction de ce nouveau matériau comme matrice dans des dispositifs électrophosphorescents n'a pas permis d'améliorer les performances des diodes. Dans la dernière partie nous nous intéresserons à la mise au point de matrices DHIF bipolaire qui devrait permettre une amélioration des performances des dispositifs (voir chapitre 1, II/A/iii).

### III) Modification du corps DHIF

#### A) Objectifs

Afin de poursuivre l'objectif d'améliorer les performances des dispositifs par variation de la matrice, nous avons tenté de fonctionnaliser la plateforme DSF-IF. Cette fois-ci la matrice sera non seulement dotée de capacité de transport d'électrons mais pourra également transporter les trous, tout en gardant une architecture proche des DSF-IF. L'objectif de cette plateforme bipolaire étant d'améliorer les performances comme vu dans le chapitre 1. Avec ce cahier des charges, la seule approche envisageable est de séparer les groupements donneurs et accepteurs par les ponts spiro. En effet, le fait d'avoir un donneur et un accepteur substitués sur un même système  $\pi$  augmenterait de manière quasi-certaine la conjugaison en plus de poser des difficultés synthétiques. Deux configurations sont possibles:

- Avoir l'accepteur au niveau des fluorènes et le donneur sur le DHIF
- Avoir l'accepteur sur le corps DHIF et le donneur à la place des fluorènes

Le point le plus important étant de conserver un haut niveau  $E_T$ . C'est ce critère qui va imposer la structure choisie, car si la substitution du fluorène peut être faite assez simplement, celle du DHIF doit être considérée avec attention. En effet, le DHIF ayant un  $E_T$  de 2,77 eV la marge de manœuvre est assez limitée, car une substitution en position para (4' et 4'') du terphényle conduirait à diminuer cet  $E_T$ . Des calculs théoriques réalisés préalablement sur des architectures potentielles ont montré que la substitution du corps DHIF par deux carbazoles (donneur), deux sulfones (attracteur) ou deux oxydes de phosphine (attracteur) amenait l' $E_T$  sous la barre des 2,64 eV (FIRpic) (figure 59).

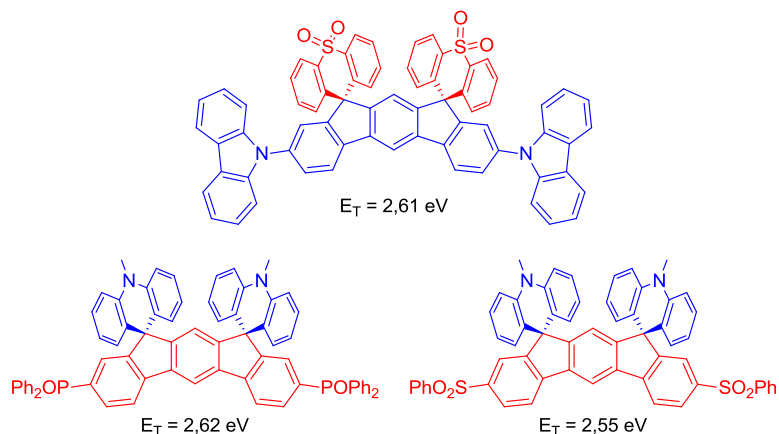


Figure 59. DHIF bipolaires initialement envisagés, les  $E_T$  ont été estimés par DFT (B3LYP / 6-31G\*)



Une des solutions pourrait être de substituer les groupements en position méta du DHIF pour éviter toute augmentation de la conjugaison. Mais ceci nécessiterait des intermédiaires réactionnels plus complexes à synthétiser sans assurer un maintien de l' $E_T$ . Une autre solution est l'utilisation de substituants n'augmentant pas la conjugaison, cela revient donc à substituer le système  $\pi$  par des atomes non doublement liés, et sans doublet non-liants ni case vacante, donc des analogues d'alkyles. Enfin, étant donné que les groupements alkyles ne sont que faiblement donneurs, il a été choisi d'introduire des groupements trifluorométhyle, qui sont des groupements fortement électroattracteurs.

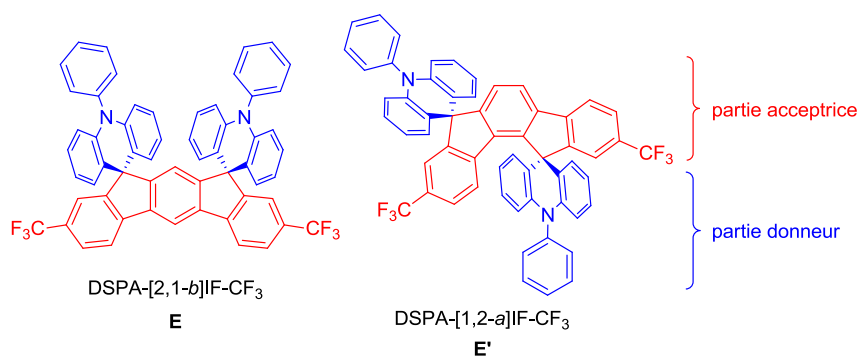


Figure 60. Dérivés bipolaires (E) et (E') étudiés dans ce chapitre

Le design final choisi comprend donc un DHIF méta, substitué en position para par des groupements électroattracteurs trifluorométhyles et pour la partie donneur la N-phényl-acridine (PA) dont la structure est analogue à celle d'une unité TX (figure 60). Cette structure comprend donc une partie électrodéficiente et un transporteur de trous, ces deux unités ne sont pas conjuguées et donc devraient permettre une conservation de l' $E_T$  (2,76 eV calculé par DFT). D'autres composés ne possédant pas les unités PA seront également envisagés, afin de pouvoir mesurer l'effet des groupements  $\text{CF}_3$ .

## B) Synthèse des composés bipolaires

Le schéma de rétro synthèse de (**E**) et (**E'**) est présenté ci-dessous (schéma 11). Les groupements PA étant introduits de la même manière que les unités TXs, la préparation des IF-diones (**17**) et (**17'**) a été nécessaire. Ces deux isomères ont été obtenus en une seule réaction, par cyclisation intramoléculaire du diester (**16**). Enfin, ce terphényle a été synthétisé en deux étapes à partir de l'acide 2-bromo-5-(trifluorométhyl)-benzoïque (**15**) commercial.

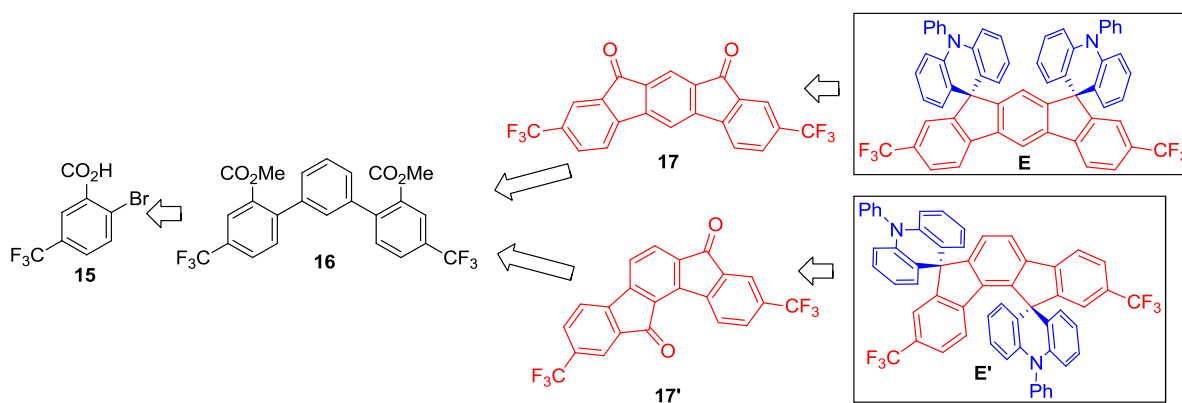
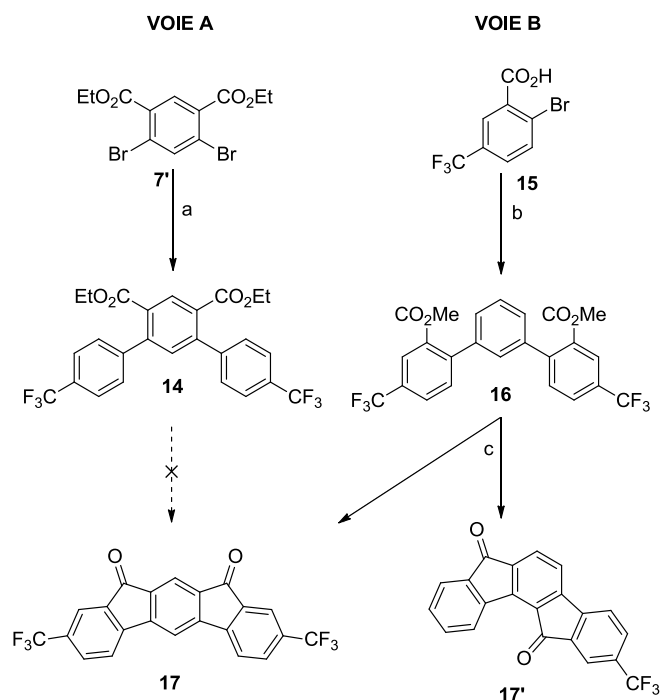


Schéma 11. Schéma de rétrosynthèse des dérivés bipolaires (**E**) et (**E'**)

### i) Préparation des IF-dione (**17**) et (**17'**)

La synthèse de ces composés a été envisagée en deux étapes avec comme objectif principal de préparer les IF-dione-bisCF<sub>3</sub> (**17**) et (**17'**) (schéma 12). Dans un premier temps, une approche similaire à celle utilisée pour l'IF-dione méta "syn" (**11**) a été envisagée dans le cadre du stage de Michèle Chevrier (voie A, schéma 12). Via une approche synthétique identique, en changeant l'acide boronique, le diester-terphényle-bisCF<sub>3</sub> (**14**) est synthétisé par couplage de Miyaura-Suzuki. La cyclisation ne peut conduire qu'à l'isomère [2,1-*b*], s'affranchissant ainsi des problèmes de séparations d'isomères. Cependant, cette réaction de substitution électrophile aromatique intramoléculaire ne se produit pas, les groupements trifluorométhyles désactivant les phényles externes. Dans ces conditions, à haute température, on observe seulement une dégradation des fonctions CF<sub>3</sub>.<sup>43</sup> De plus, il est très difficile de post-fonctionnaliser une molécule aromatique par des groupements CF<sub>3</sub>, la plupart des synthèses utilisent d'ailleurs des réactifs comportant déjà ces fonctions.<sup>44,45</sup>



**a**) acide 4-trifluorométhyl-phénylboronique, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, H<sub>2</sub>O reflux 95%, **b**) SOCl<sub>2</sub>, MeOH reflux 93% puis diacide 1,3-benzène diboronique, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, THF, H<sub>2</sub>O reflux 74%, **c**) MsOH 140°C 50%.

Schéma 12. Synthèse des IF-dione-bisCF<sub>3</sub> (**17**) et (**17'**).

Il a donc été choisi de placer les fonctions ester sur les phényles externes du terphényle (voie B, schéma 12). En effet, le phényle central étant moins soumis à l'influence des effets inductifs des fonctions CF<sub>3</sub>, la double substitution électrophile aromatique intramoléculaire devrait pouvoir être réalisée. Cependant, cette voie réintroduit la possibilité de former les deux isomères "syn et "anti", et peut rajouter les problèmes de séparation précédemment exposés.

Cette approche a été mise en place grâce à l'acide 2-bromo-5-(trifluorométhyl)-benzoïque (**15**) disponible commercialement (Fluorochem). Avec une estérification suivie d'une réaction de Miyaura-Suzuki en présence de diacide 1,3-benzène diboronique, on peut former le diester-terphényle-bisCF<sub>3</sub> (**16**). La cyclisation de ce composé a fait l'objet d'une étude mécanistique plus poussée que les réactions précédentes, et ici nous nous intéresserons à deux réactions qui vont permettre une meilleure compréhension du mécanisme.

Tout d'abord, le terphényle (**16**) a été dissout dans l'acide sulfurique (96%) et agité 16h à température ambiante. Dans ces conditions, on observe la consommation totale du diester et la formation de 59% de 1-aryl-fluorénone (**16-1**) et de 41% de 3-aryl-fluorénone (**16-3**) (a, schéma 13).

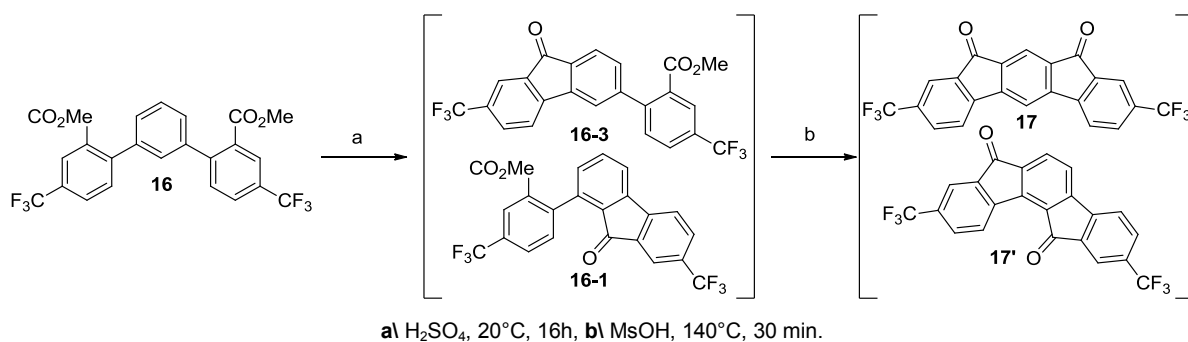


Schéma 13. Synthèse en deux étapes de (17) et (17')

Ce même mélange est ensuite redissout dans l'acide méthane sulfonique et chauffé 30 minutes à  $140^\circ\text{C}$  (b, schéma 13), après neutralisation et extraction, le résidu contient des produits de dégradation ainsi que les deux isomères IFdione (3,9-bis(trifluorométhyl)-indéno[2,1-*b*]fluorène-5,7-dione (17) et 2,9-bis(trifluorométhyl)-indéno[1,2-*a*]fluorène-7,12-dione (17')). Dans une seconde étude, le terphényle (16) est dissout dans l'acide méthane sulfonique et chauffé 30 minutes à  $140^\circ\text{C}$ , le résultat obtenu étant identique à celui de la synthèse en deux étapes précédentes. Les ratios de formation des isomères "syn" (17) et "anti" (17') ont pu être déterminé par RMN du fluor.

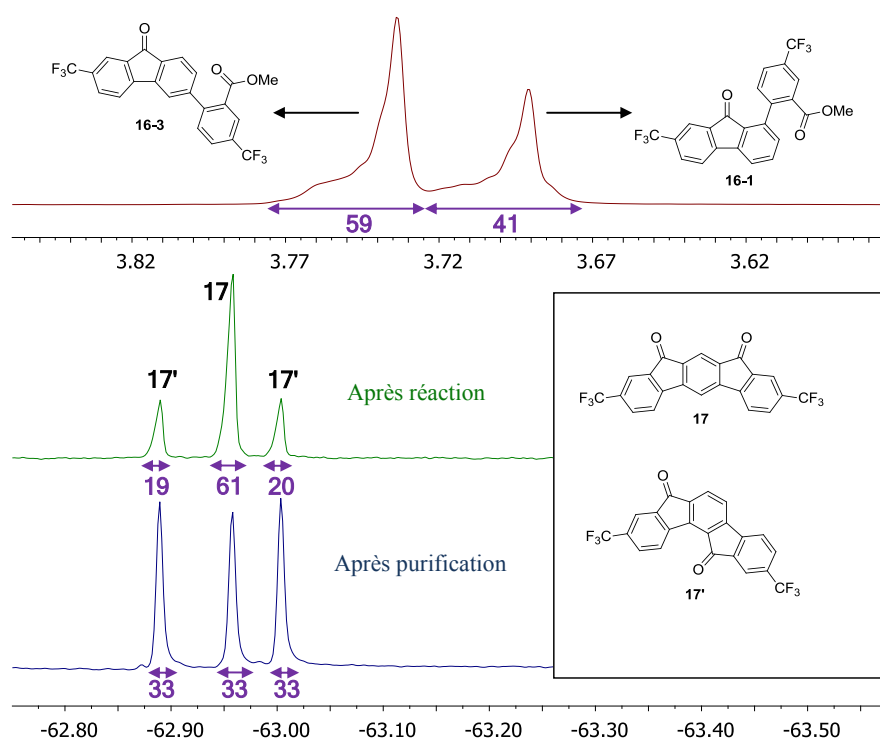


Figure 61. Spectres RMN  $^1\text{H}$  du mélange 1-aryl-fluorénone (16-1), 3-aryl-fluorénone (16-3) [rouge] (étape a), RMN  $^{19}\text{F}$  du mélange de (17) et (17') après réaction [vert] (étape b) et après purification [bleu]. Ces spectres sont réalisés dans le  $\text{CDCl}_3$ , l'intégration des pics est rapportée en violet.

En effet, la RMN  $^{19}\text{F}$  (vert, figure 61) permet de détecter 3 pics vers  $-63$  ppm (soit la région des  $\text{CF}_3$  aromatiques) avec pour intégration respective 19%, 61% et 20%. Ces pics peuvent donc être facilement attribués, les pics de 19% et 20% appartiennent à une molécule non symétrique : (**17'**), et le pic à 61% correspond aux deux  $\text{CF}_3$  de (**17**). Le ratio de formation des deux isomères est donc de 61% "syn" pour 39% "anti".

Il est possible d'effectuer un raisonnement similaire sur la réaction "a", lors de laquelle les composés monocyclisés (**16-1**) et (**16-3**) sont formés. Cette fois-ci, ce sont les signaux des groupements méthoxy en RMN  $^1\text{H}$  qui nous apporteront les informations nécessaires (rouge, figure 61). L'analyse du mélange (**16-1**)/(**16-3**) en spectroscopie RMN du proton montre 2 pics vers 3,7 ppm, l'un avec une intégration de 59% l'autre avec 41%. En sachant que seul l'intermédiaire (**16-3**) peut conduire à la formation de l'isomère "syn" (**17**), on peut attribuer ces deux pics. En effet, si l'on suppose qu'on a formé 41% de (**16-3**), après la seconde cyclisation on aura donc un maximum de 41% d'isomère "syn" (**17**), or il en a été formé 61%. C'est donc le signal intégrant pour 59% qui correspond à celui de la 3-fluorénone.

Donc pour conclure la première cyclisation (étape a) conduit à la formation d'environ 60% de 3-aryl-fluorénone (**16-3**) et la seconde (étape b) conduit à environ 60% d'isomère "syn" (**17**). Ceci indique que la cyclisation de (**16-3**) ne forme que (**17**). Le ratio des isomères est donc fixé lors de la première cyclisation (étape a). Bien que ces systèmes soient différents, une conclusion similaire avait été tirée des calculs DFT sur la cyclisation des DSF-IFs (voir I/B/iii).

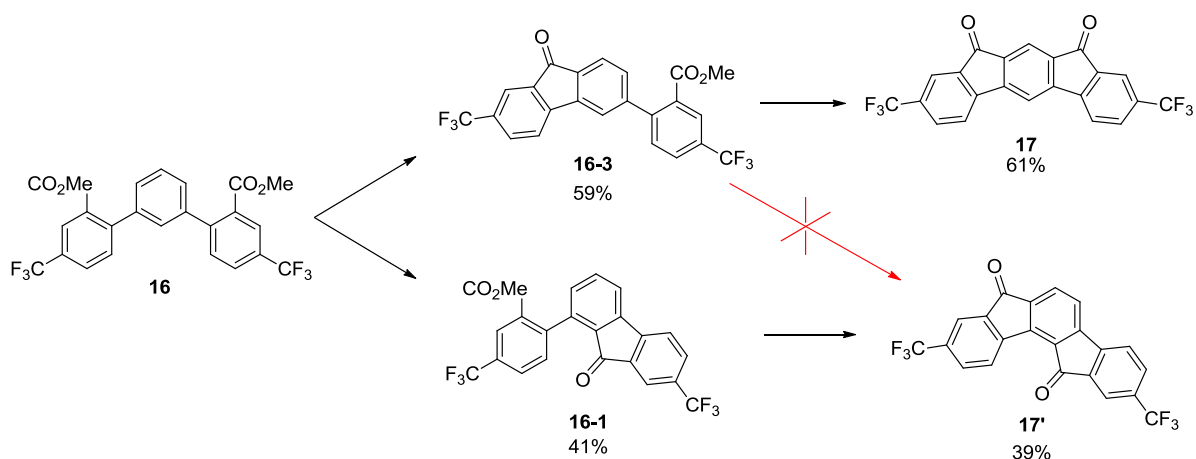


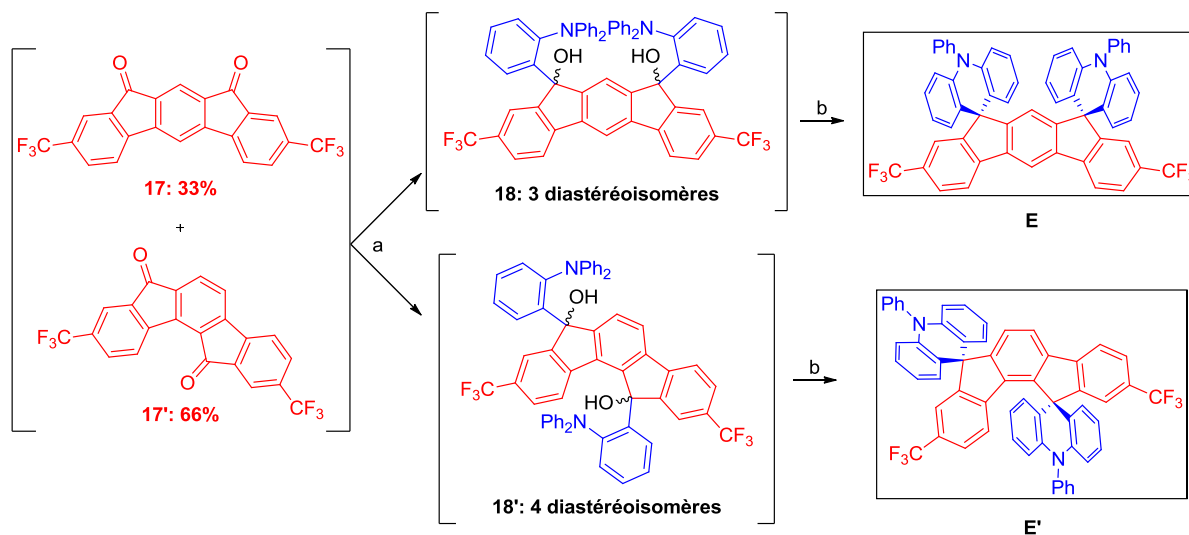
Figure 62. Mécanisme supposé de formation de (**17**) et (**17'**)

Enfin, pour conclure cette partie, un mélange d'isomères (**17**) et (**17'**) est obtenu après cette réaction en plus de certains produits de dégradation ( $\sim 10\%$ ). Ces produits secondaires proviennent de la dégradation des groupements  $\text{CF}_3$ , et donc probablement de leur hydrolyse

en acide carboxylique.<sup>43</sup> Par des lavages de solution basique et d'une recrystallisation dans l'acétone il est possible d'éliminer ces composés. A noter que cette purification modifie également le ratio des isomères obtenus, et ainsi une grande partie de l'isomère "syn" (**17**) est perdu, le ratio après purification est donc de 33% d'isomère "syn" (**17**) et de 66% d'isomère "anti" (**17'**) (bleu, figure 61). Comme leurs analogues sans groupements trifluorométhyles, ces diones (**17**) et (**17'**) ont une forte affinité pour la silice et là encore la réduction de ces diones en dihydroindénofluorènes ne permet pas la séparation des isomères. De plus, d'autres recrystallisations successives dans l'acétone n'ont pas permis de faire évoluer le ratio des isomères. Donc au final un mélange 1/2 "syn/anti" est formé avec un rendement de 50% lors de cette dernière étape.

## ii) Synthèse des composés bipolaires (E) et (E')

Comme expliqué précédemment la synthèse de ces composés se base sur les IF-dione-bisCF<sub>3</sub> (**17**) et (**17'**). Or ces composés n'ayant pu être séparés, la réaction d'incorporation des PA a été réalisée sur le mélange des deux isomères. A ce stade, nous disposons de l'unité électrodéficiente, et le groupement donneur PA sera introduit grâce à la 2-bromophényl-diphénylamine disponible commercialement.



a) 2-bromophényl-diphénylamine, nBuLi, THF, de -80°C à 20°C b) BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C **74%** (F: **24%**, F': **50%**, rendement pour les deux étapes).

Schéma 14. Synthèse des composés bipolaires (E) et (E')

Dans un premier temps, le 2-diphénylamino-phényllithium est formé par échange halogène métal avec son analogue bromé, puis le lithien (3 équivalents) est ajouté sur le mélange d'IF-diones (**17**) et (**17'**). Cette réaction conduit à la formation de 3 diastéréoisomères

de géométrie "syn" (**18**) et de 4 diastéréoisomères de géométrie "anti" (**18'**) (structures moléculaires présentées en partie expérimentale). Par chromatographie sur couche mince (5% acétate d'éthyle dans pentane) on observe deux zones principales de migration, la moins polaire formant une seule tache étant le mélange (**18'**), et la seconde plus polaire formant plusieurs taches contenant le mélange de diastéréoisomères (**18**). Ces deux mélanges de diastéréoisomères sont donc assez facilement séparables par colonne de chromatographie sur gel de silice.

Ainsi, après séparation des deux mélanges de diastéréoisomères "syn" (**18**) et "anti" (**19**), chaque fraction est dissoute dans le dichlorométhane et l'ajout de l'éthérate de trifluorure de bore permet de démarrer la réaction de cyclisation. Chaque fraction conduit exclusivement à la formation de l'isomère correspondant ("syn" (**E**) ou "anti" (**E'**)). Les deux dispiro(phénylacridine)-indénofluorène-bisCF<sub>3</sub> (DSPA-IF-CF<sub>3</sub>) (**E**) et (**E'**) ont donc été préparées en deux étapes à partir du mélange d'isomères (**17**) et (**17'**) avec des rendements respectifs de 24% et 50%. Ils ont pu être préparés à l'échelle du gramme permettant leurs analyses physico-chimiques complètes ainsi que leur utilisation comme matériau hôtes dans des PhOLEDs.

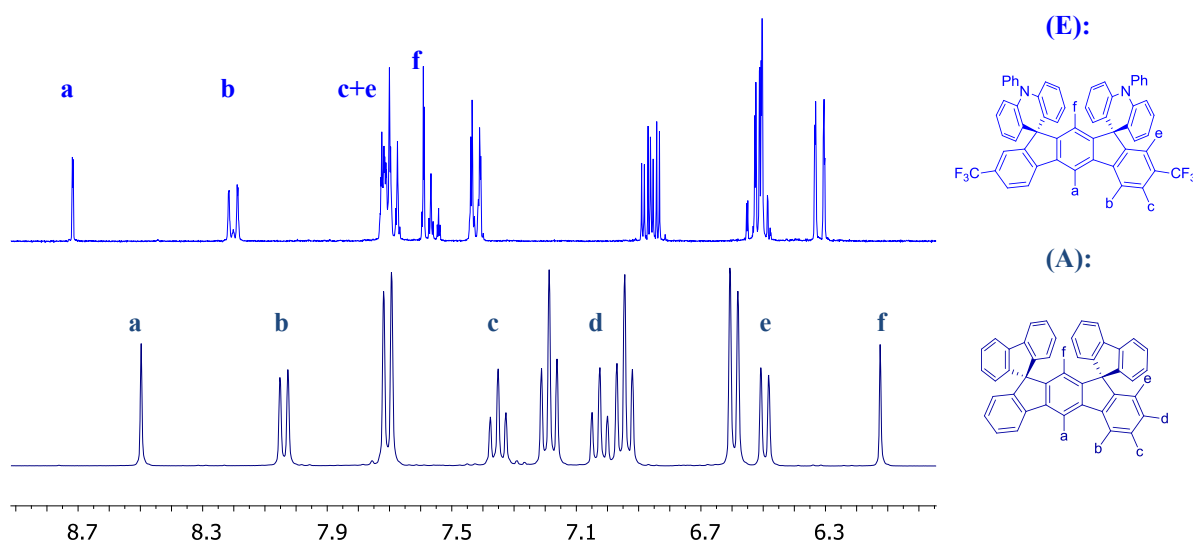


Figure 63. Spectres RMN <sup>1</sup>H de (**E**) et (**A**), dans le THF-d<sub>8</sub>

L'ensemble des signaux correspondant aux protons (a-f) du corps DHIF de (**E**) est déblindé par rapport à ceux du DSF-IF (**A**) (figure 63). Deux effets peuvent expliquer ce phénomène:

- le DHIF est électrodéficient du fait de la présence des groupements CF<sub>3</sub>, ce qui déblindé les signaux du DHIF par rapport à ceux du DSF-IF non électrodéficient. Par

exemple, le signal des protons aromatiques du 1,4-dinitrobenzène (8,4 ppm)<sup>46</sup> sont plus déblindés que ceux du 1,4-diméthylbenzène (7,0 ppm)<sup>46</sup>, à cause de la présence des fonctions électroattractrices nitro.

- Dans **(E)**, les signaux des protons "e" et "f" ne subissent plus le blindage du fluorène adjacent. En effet, on observe un effet similaire entre l'acridine et le thioxanthène, le cycle à 6 atomes n'ayant qu'une faible influence sur les déplacements chimiques des signaux des protons adjacents.

Les signaux des protons du fragment acridine de **(E)** sont eux blindés par rapport à ceux du DHIF, pour les raisons inverses. En effet, l'acridine est une unité riche en électrons, l'effet est donc inverse de celui observé pour le DHIF électrodéficient. De plus, les protons de l'acridine sont à proximité du corps DHIF (cycle à 5 atomes) et subissent donc un blindage de leurs signaux.

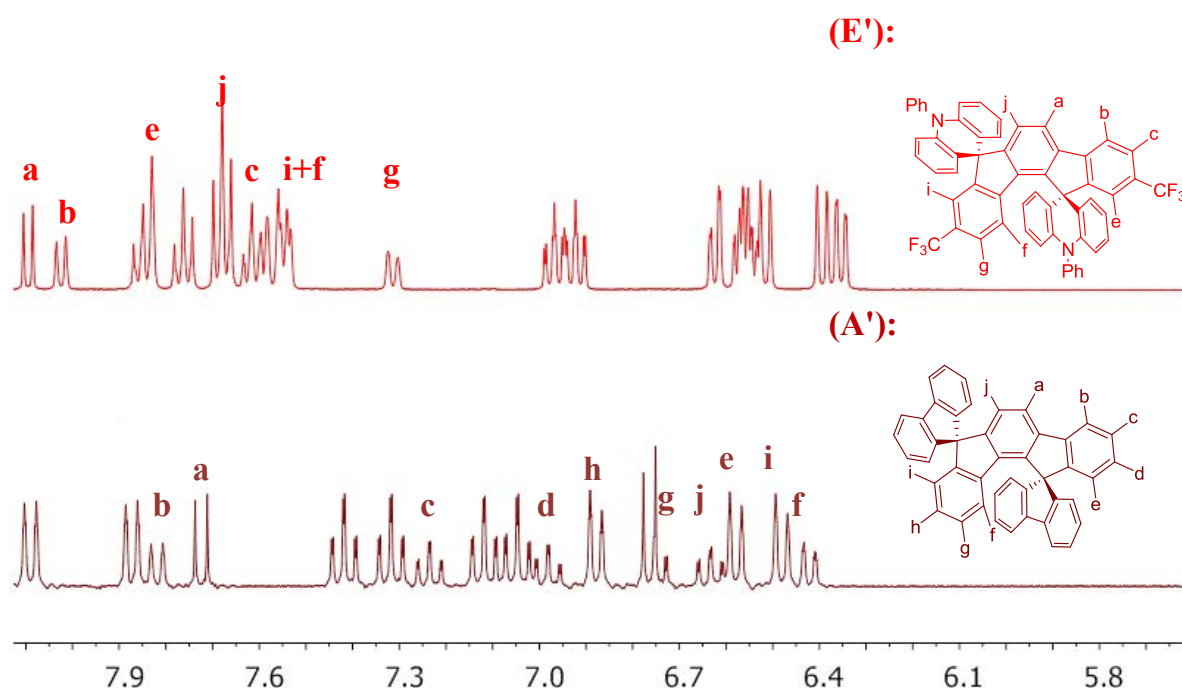


Figure 64. Spectres RMN <sup>1</sup>H de **(E')** et **(A')**, dans le THF-d<sub>8</sub>

Dans le cas de l'isomère "anti" **(E')** (figure 64), des observations similaires peuvent être faites. Ainsi, les signaux des protons du DHIF sont déblindés par rapport à ceux du DSF-IF **(A')**. De la même manière que pour l'isomère "syn", les signaux des protons de l'unité acridine sont blindés par rapport à ceux du DHIF.

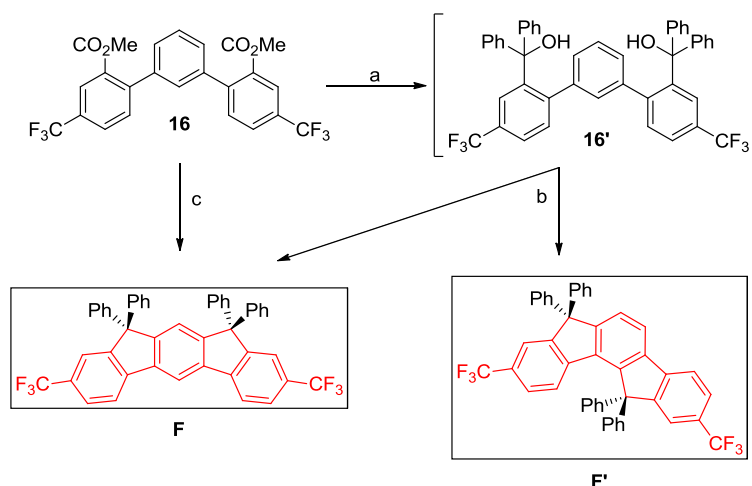
Ces deux composés **(E)** et **(E')** ont des stabilités thermiques similaires à celles des DSF-IF, cependant aucun point de fusion n'est observé en dessous de 350°C. Par



chromatographie sur couche mince, les deux isomères migrent de la même manière que les DSF-IF ( $R_f \sim 0,5$  / 5% AcOEt : 95% Pentane), ce qui aurait rendu leur séparation difficile si la séparation de **(18)** et **(18')** n'avait pas été possible. Ce point justifie donc l'approche synthétique utilisée, la séparation des isomères ayant été réalisée au stade indénofluorénol. Ces composés sont moins solubles que leurs analogues DSF-IF **(A)** et **(A')** particulièrement dans les solvants chlorés (d'où la nécessité de réaliser l'étude RMN dans le THF), la saturation est atteinte vers  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans le THF.

### iii) Synthèse du composé de référence TP-DHIF-CF<sub>3</sub>

Pour pouvoir évaluer précisément l'effet des groupements trifluorométhyles sur le corps DHIF en s'affranchissant des effets des groupements PA, il a été choisi de synthétiser des dérivés tetraphényl-DHIF-bisCF<sub>3</sub> (TP-DHIF-CF<sub>3</sub>) **(F)**/**(F')** et ce pour deux principales raisons : la facilité de synthèse et la "neutralité" des unités phényles, qui n'ajoutent pas d'effets électroniques supplémentaires. Ainsi, les propriétés des composés bipolaires **(E)** et **(E')** pourront être comparées à ces composés de référence **(F)**/**(F')** dénué de transporteur de trous (PA).



a) PhLi, THF, de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  b)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , solvant  $20^{\circ}\text{C}$  c) PhLi, THF de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}$  puis  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $20^{\circ}\text{C}$  93%.

Schéma 15. Synthèse des composés électrodéficient **(F)** et **(F')**

Ces composés sont synthétisés de la même manière que les DSF-IFs **(A)** et **(A')** (schéma 15), c'est-à-dire par cyclisation d'un intermédiaire dialcool **(16')**. Celui-ci est synthétisé par addition de deux équivalents de phényl-lithium par fonction ester du terphényle **(16)**. Le produit est ensuite isolé sans purification après l'extraction. Là encore, la réaction de substitution électrophile aromatique intramoléculaire a fait l'objet d'une étude particulière et deux études ont été réalisées afin d'observer les paramètres influençant la sélectivité de la

réaction. La première visait à observer l'influence du solvant sur le ratio de formation des isomères (**F**) et (**F'**). La seconde avait pour but de tester d'autres paramètres (température et nature de l'acide) influençant ce ratio.

Les conditions standards d'étude étaient: 5 mg de dialcool (**16'**), ont été dissous dans 10 mL de solvant puis 10  $\mu$ L d'acide ont été ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite agité 30 min à la température de réaction (Tr). Après évaporation du solvant, le résidu est entièrement dissous dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , et analysé par RMN pour déterminer le ratio de formation brut des isomères. Dans un premier temps, l'étude a porté sur la variation du solvant puis ensuite la température et l'acide ont été changés en conservant un même solvant.

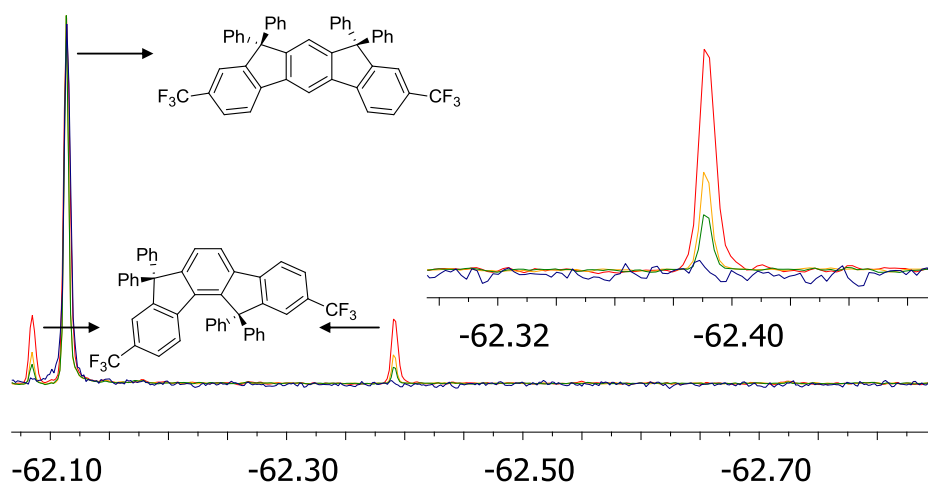


Figure 65. RMN  $^{19}\text{F}$  des réaction de cyclisation de (**16'**) avec  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  à  $20^\circ\text{C}$  dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (bleu), le THF (vert), l' $\text{AcOEt}$  (orange) et le MeCN (rouge), normalisé sur le pic de l'isomère "syn"

Comme précédemment le ratio de formation des isomères a été quantifié par spectroscopie RMN  $^{19}\text{F}$  en utilisant les groupements  $\text{CF}_3$  comme sonde (figure 65). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 13 ci-dessous. On peut tout d'abord remarquer que la formation de l'isomère "syn" (**F**) est favorisée dans toutes les conditions utilisées. La polarité du solvant joue également un rôle comme lors de la synthèse des DSF-IFs. En effet, on peut voir que dans les solvants peu polaires (dichlorométhane et o-dichlorobenzène), il y a une sélectivité totale pour l'isomère "syn" (**F**). Dans ces conditions la réaction est donc régiosélective. Avec l'augmentation de la polarité (tétrahydrofurane, acétate d'éthyle, acétonitrile), la proportion d'isomère [1,2-*a*] augmente jusqu'à 26%.

Tableau 13. Ratio de formation des [2,1-*b*] (F) et [1,2-*a*] (F') TP-DHIF-CF<sub>3</sub>

Acide	BF <sub>3</sub> .OEt <sub>2</sub>							BF <sub>3</sub> .OEt <sub>2</sub>	MsOH
Tr	20°C							82°C	20°C
Solvant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ODCB	THF	AcOEt	iPrOH	Pyridine	MeCN	MeCN	MeCN
Ratio (F)/(F')	100/0	100/0	92/8	87/13	X <sup>a</sup>	X <sup>a</sup>	74/26	74/26	73/27

<sup>a</sup> réaction du BF<sub>3</sub> avec le solvant, aucune cyclisation.

En conservant l'acétonitrile dans lequel on observe la formation la plus importante d'isomère "anti" (E') (26%), la réaction de cyclisation a été réalisée à reflux (82°C), et à température ambiante mais en utilisant cette fois un acide de Brønsted : l'acide méthane sulfonique. Dans les deux cas, on n'observe aucune évolution de la proportion de l'isomère "anti" (E') qui reste proche de 26% / 27%. Ce résultat est surprenant car pour les DSF-IF la température était le paramètre qui influençait le plus la réaction (voir I/B/iii), et toujours en faveur de l'isomère anti. La présence des groupements trifluorométhyles et la substitution des fluorènes par les phényles entraîne une réactivité différente.

Les deux isomères n'ont pas pu être séparés, une seule tâche de migration n'étant visible par chromatographie sur couche mince. En revanche, cette étude ayant montré que la réaction est régiosélective dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la synthèse de l'isomère "syn" (F) a été faite avec un rendement de 92%.

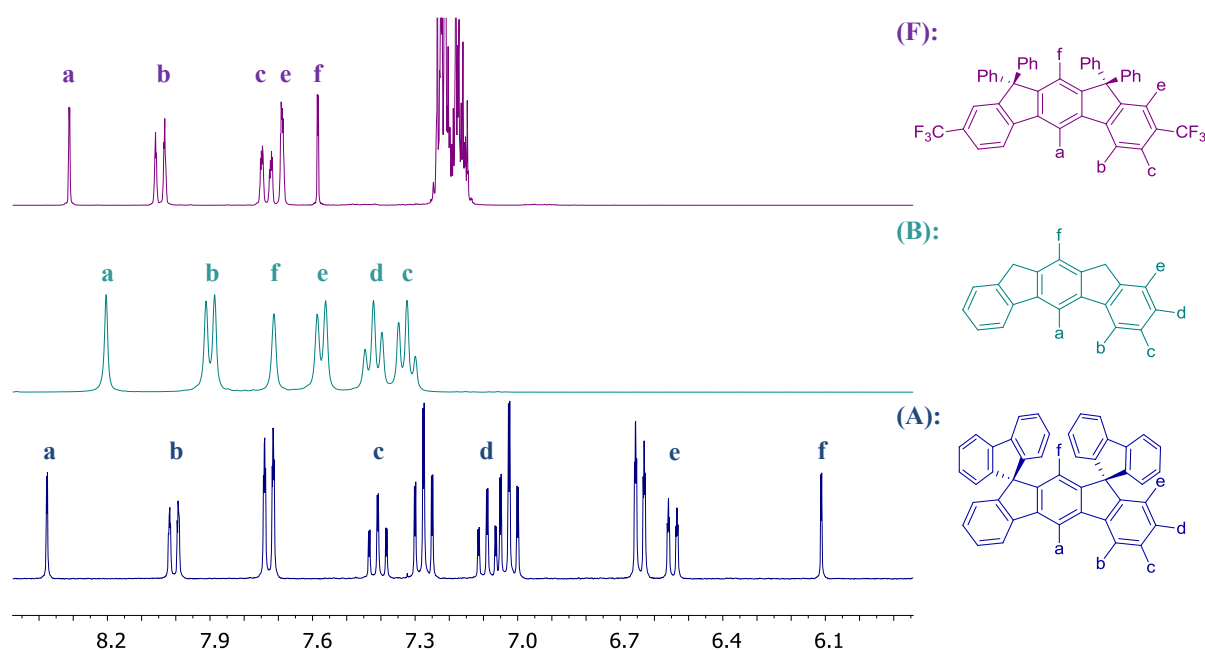


Figure 66. Spectres RMN <sup>1</sup>H de (A), (B) et (F), dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

L'analyse par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  montre que le spectre du composé TP-DHIF- $\text{CF}_3$  (**F**) ressemble plus à celui du DHIF (**B**) qu'à celui du DSF-IF (**A**) (figure 66). En effet les signaux "e" et "f" sont beaucoup moins blindés du fait de l'absence du fluorène, dont le cône de blindage influençait les signaux des protons adjacents. De plus du fait du caractère électrodéficient de (**E**), ses signaux sont majoritairement plus déblindés que ceux de (**B**), à l'exception du signal de "f". En effet, le proton correspondant est moins soumis aux effets électroattracteurs des groupements trifluorométhyles, du fait de son éloignement et de sa substitution en *méta* des liens. On note aussi que les pics correspondant aux unités phényles ne sont pas bien définis (7,2 ppm), ce qui pourrait être une indication que deux unités phényles géminales ne soient pas équivalentes en spectroscopie RMN du proton. Cependant l'équivalence des unités phényles est observée en RMN  $^{13}\text{C}$  dans laquelle seuls 3 signaux correspondant à des CH sont détectés pour ces groupements.

Concernant le reste de propriétés, (**F**) a un comportement intermédiaire entre le DHIF (**B**) et le DSF-IF (**A**). La molécule se dégrade à partir de  $301^\circ\text{C}$  et par chromatographie sur couche mince, (**F**) migre fortement même dans des éluants apolaires ( $R_f \sim 0,8$  / 5% AcOEt : 95% Pentane), ce qui rend impossible la séparation des éventuels isomères. La solubilité de (**F**) se rapproche plus des DSF-IF (**A**) et (**A'**) (soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , AcOEt, THF et insoluble dans  $\text{Et}_2\text{O}$ ), la saturation est atteinte vers  $25 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans le THF.

### C) Etude des propriétés

Comme évoqué précédemment, les DSPA-IF-CF<sub>3</sub> (**E**) et (**E'**) font partie des molécules d'architecture donneur-spiro-accepteur (D-spiro-A), et possèdent certaines propriétés particulières du fait de leur structure. En effet il existe quelques exemples de molécules de ce type rapportées par l'équipe d'Adachi (figure 67),<sup>47-49</sup> Le principal objectif étant d'étudier leurs propriétés de fluorescence retardée thermiquement activée (TADF pour Thermally Activated Delayed Fluorescence).<sup>47-49</sup>

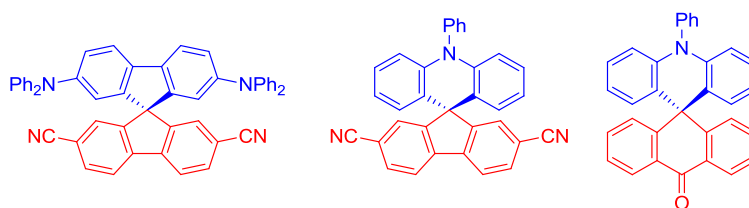


Figure 67. Molécules d'architecture D-spiro-A synthétisées dans le groupe d'Adachi<sup>47-49</sup>

Le principe de fonctionnement de la TADF repose sur des interactions entre les états excités singulet et triplet et conduit à une double émission, une fluorescence "normale" avec un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde et une seconde émission souvent décalée vers les hautes longueurs d'onde avec un temps de vie plus long. Dans ces composés, une partie des états excités singulet S<sub>1</sub> émettent un photon et une autre fraction est convertie en états triplet T<sub>1</sub>, ensuite avec l'énergie thermique du milieu un retour du T<sub>1</sub> au S<sub>1</sub> est possible (figure 68). Il y a donc au moins deux émissions avec des temps de vie très différents.

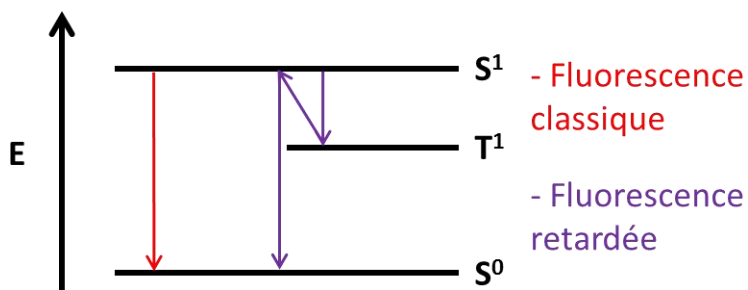


Figure 68. Principe de la fluorescence retardée thermiquement activée (TADF)

Le regain d'intérêt récent pour ces composés est dû au développement des OLEDs utilisant ce phénomène de TADF.<sup>47-49</sup> En effet, ces nouveaux dispositifs constituent une alternative aux PhOLEDs dans la mesure où ils permettent la récupération des états excités triplets. Ainsi, dans une OLED-TADF, une partie des excitons triplets sont reconvertis en singulet, ce qui augmente les performances de la diode par rapport à celles d'une OLED

fluorescente classique. Cette nouvelle technologie permet d'avoir des dispositifs d'efficacité similaire à celles des PhOLEDs en se passant des complexes de métaux de transition dont la rareté et donc le prix ne cessent d'augmenter. Par exemple un composé D-spiro-A a récemment été utilisé dans un dispositif fluorescent dont les performances atteignent les 16.5%.<sup>49</sup>

### i) Spectroscopie d'absorption

Du fait de la similarité de leurs spectres d'absorption, les molécules basées sur un DHIF "syn", (**E**) et (**F**), seront comparées au DSF-IF méta "syn" (**A**). Le DSPA-IF-CF<sub>3</sub> "anti" (**E'**) sera comparé au DSF-IF méta "anti" (**A'**).

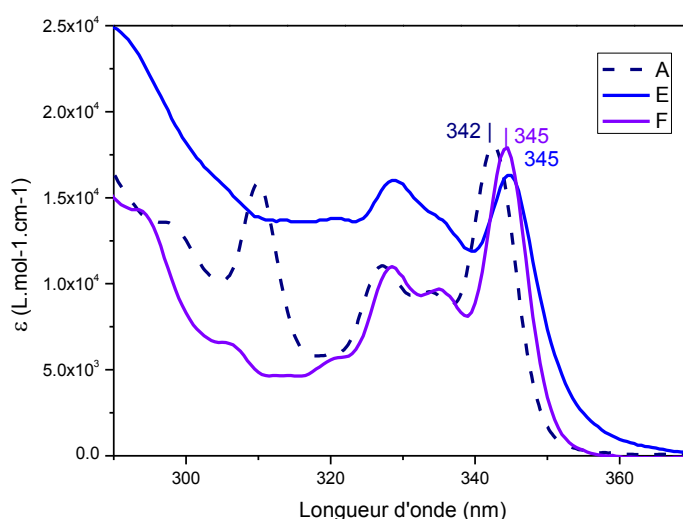


Figure 69. Spectre d'absorption UV-vis du DSF-IF "syn" (A), du DSPA-IF-CF<sub>3</sub> "syn" (E) du TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (F), dans le cyclohexane

Dans un premier temps, la comparaison des propriétés de (**A**) et (**F**) va permettre de rendre compte des effets des groupements trifluorométhyles. Le TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (**F**) possède les trois bandes d'absorption correspondant au corps DHIF (345 nm, 335 nm, et 329 nm) avec un décalage de 3 nm par rapport le DSF-IF (**A**) (figure 69). L'effet est donc très limité sur les propriétés d'absorption et est comparable à celui observé pour les composés TXs (**C**) et (**D**).

En revanche, on observe une différence pour le composé bipolaire (**E**). En effet, on observe toujours la première bande du corps DHIF à 345 nm, mais les bandes suivantes sont moins définies et d'intensité supérieure à celles de (**F**). La différence de coefficient d'extinction molaire entre (**E**) et (**F**) est due à l'absorption des unités PA, qui s'additionne à

celle du corps DHIF. Cette superposition des spectres d'absorption des différents fragments sera retrouvée dans la molécule (**E'**) et dans les molécules du chapitre 3.

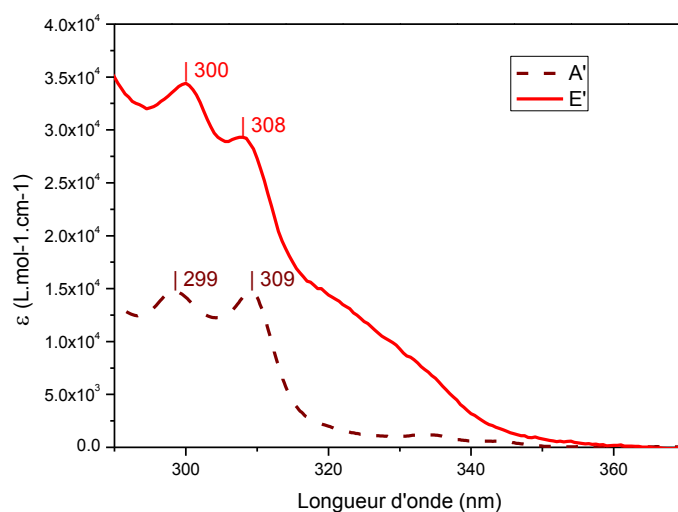


Figure 70. Spectre d'absorption UV-vis du DSF-IF "anti" (**A'**), et du DSPA-IF-CF<sub>3</sub> "anti" (**E'**) dans le cyclohexane

Le spectre d'absorption du composé bipolaire "anti" (**E'**) montre les deux bandes du corps DHIF (308 nm et 300 nm), déjà observées dans le DSF-IF (**A'**) (309 nm et 299 nm) (figure 70). On observe là encore des différences d'intensité d'absorption entre (**E'**) et (**A'**), à cause de l'absorption des unités PA. Le spectre est donc composé de deux zones, la première de 350 nm à 315 nm où l'absorption est principalement due aux PAs et une seconde en dessous de 315 nm où on observe la contribution des unités PA et la contribution du corps DHIF. Il faut noter, que cette comparaison nous informe également sur la nature de l'absorption du corps DHIF méta "anti". En effet, dans le composé bipolaire "anti" (**E'**), on observe des bandes dans la "zone fluorène" (290 nm – 310 nm) alors que ces unités ont été remplacées par des PA. Dans le DSF-IF (**A'**), ces bandes sont donc dues à l'absorption du corps DHIF "anti" et non aux fluorènes. A noter que ces bandes entre 290 nm et 310 nm n'apparaissent pas dans le DHIF "syn" (**B**). Ainsi, malgré l'absence du composé DHIF *méta* "anti" (**B'**), cette étude nous a permis d'estimer ses propriétés d'absorption.

Figure 71. Propriétés d'absorption de (**E**), (**F**), et (**F'**)

	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm) [ $10^4 \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )]	gap <sub>OPT</sub> (eV)
E	345* (1,8); 335a (1,4); 329 (1,6)	3,50
E'	308 (2,9); 300* (3,4)	3,56
F	345* (1,8); 335 (1,0); 329 (1,1); 294 (1,4)	3,53

a) épaulement, \*  $\lambda_{\text{max}}$ .

Comme précédemment, des calculs de DFT et TD-DFT ont été effectués afin de d'approfondir l'analyse de ces systèmes. Pour (F), l'analyse est assez simple, le spectre d'absorption est celui du DHIF correspondant et les simulations prévoient une première transition à 328 nm majoritairement HOMO-LUMO (90%) (Etat excité 1, figure 72). De plus ces deux orbitales sont centrées sur le fragment DHIF, donc ceci coïncide avec le spectre expérimental.

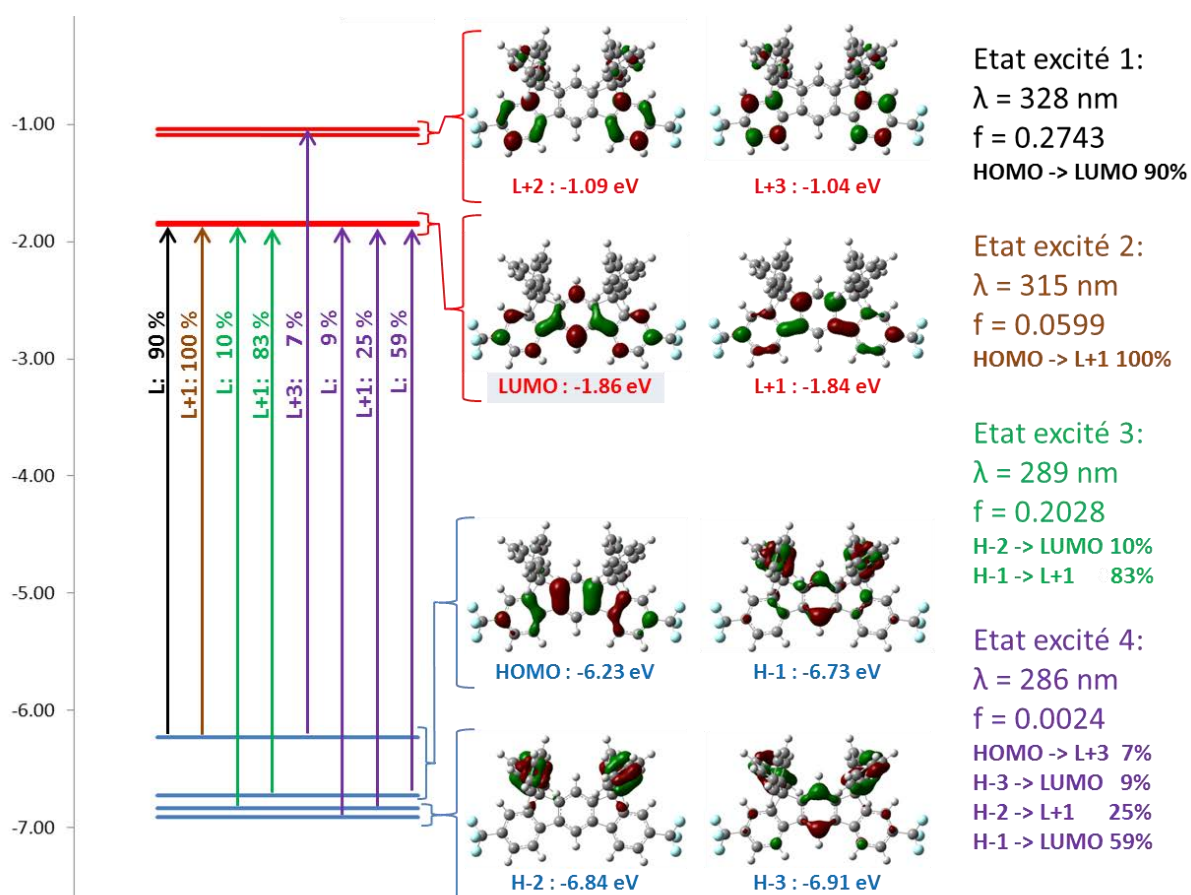
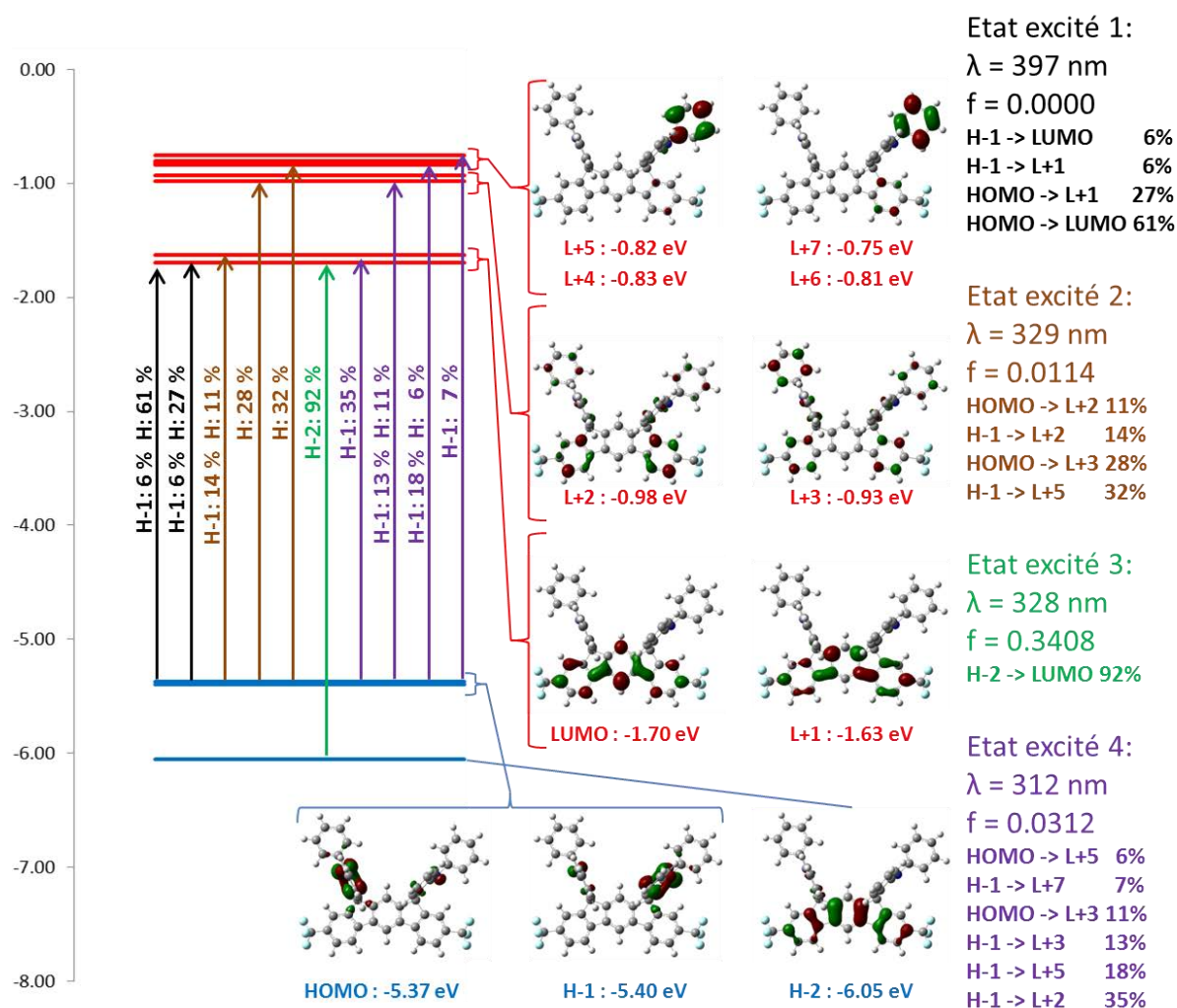


Figure 72. Diagramme des orbitales frontières de (F), et de ses 4 premières transitions électroniques. calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

Pour (E), la situation est très différente (figure 73), la HOMO est situé sur le groupement PA riche en électrons et la LUMO sur l'unité DHIF- $\text{CF}_3$  électrodéficente. La première transition calculée est donc une transition HOMO-LUMO à 397 nm avec une force d'oscillateur nulle. Le fait que cette transition soit calculée à 397 nm (3,12 eV) n'est pas une erreur, car en ayant assemblé un groupement avec une haute HOMO (PA, riche en électron) et une unité avec une basse LUMO (DHIF, électrodéficent), l'ensemble possède un gap contracté par rapport à celui des fragments. Si on considère la première transition électronique comme le transfert d'un électron de la HOMO à la LUMO, l'électron devra passer des PA au



DHIF à travers l'espace. Ce transfert, très improbable, explique la valeur nulle de la force d'oscillateur. Enfin, pour **(E)**, la première transition d'intensité significative est une transition DHIF-DHIF calculée à 328 nm (état excité 3, figure 73) soit exactement comme pour **(F)**. Cette transition correspond donc à l'absorption du DHIF (entre 320 nm et 350 nm). De plus, une plus faible transition est calculée à 329 nm et centrée sur les unités PA (état excité 2, figure 73), on retrouve donc comme pour le spectre d'absorption expérimental, la superposition des absorptions des deux unités.



**Figure 73.** Diagramme des orbitales frontières de **(E)**, et de ses 4 premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [\text{e bohr}^{-3}]^{1/2}$ .

Pour **(E')**, les résultats sont très similaires, la HOMO et HOMO-1 sont centrées sur les fragments PA et la LUMO est centrée sur le DHIF (figure 74). A noter que les deux unités PA ne sont pas équivalentes, la PA interne étant légèrement plus électrodéficiente du fait que son niveau HOMO est plus bas. Là encore, la première transition est calculée à 401 nm (3,09 nm),

de nature HOMO-LUMO et de force d'oscillateur quasi-nulle ( $f = 0.0002$ ) (état excité 1, figure 74). Enfin, les transitions de plus hautes énergies sont de faible intensité dont une à 324 nm centrée sur les PA (état excité 2, figure 74) et une à 321 nm centrée sur le DHIF (Etat excité 3, figure 74). On observe donc là aussi la superposition des absorptions des deux fragments PA et DHIF.

Ces calculs confirment l'allure du spectre d'absorption expérimental obtenu et nous apprennent l'existence d'une transition de plus basse énergie non observable en spectroscopie absorption pour les composés bipolaires (397 nm pour (**E**) et 401 nm pour (**E'**)). L'existence de cette transition est à l'origine des propriétés des composés donneur-spiro-accepteurs, et sera souvent impliquée dans les différents phénomènes présentés dans cette partie et le chapitre suivant.

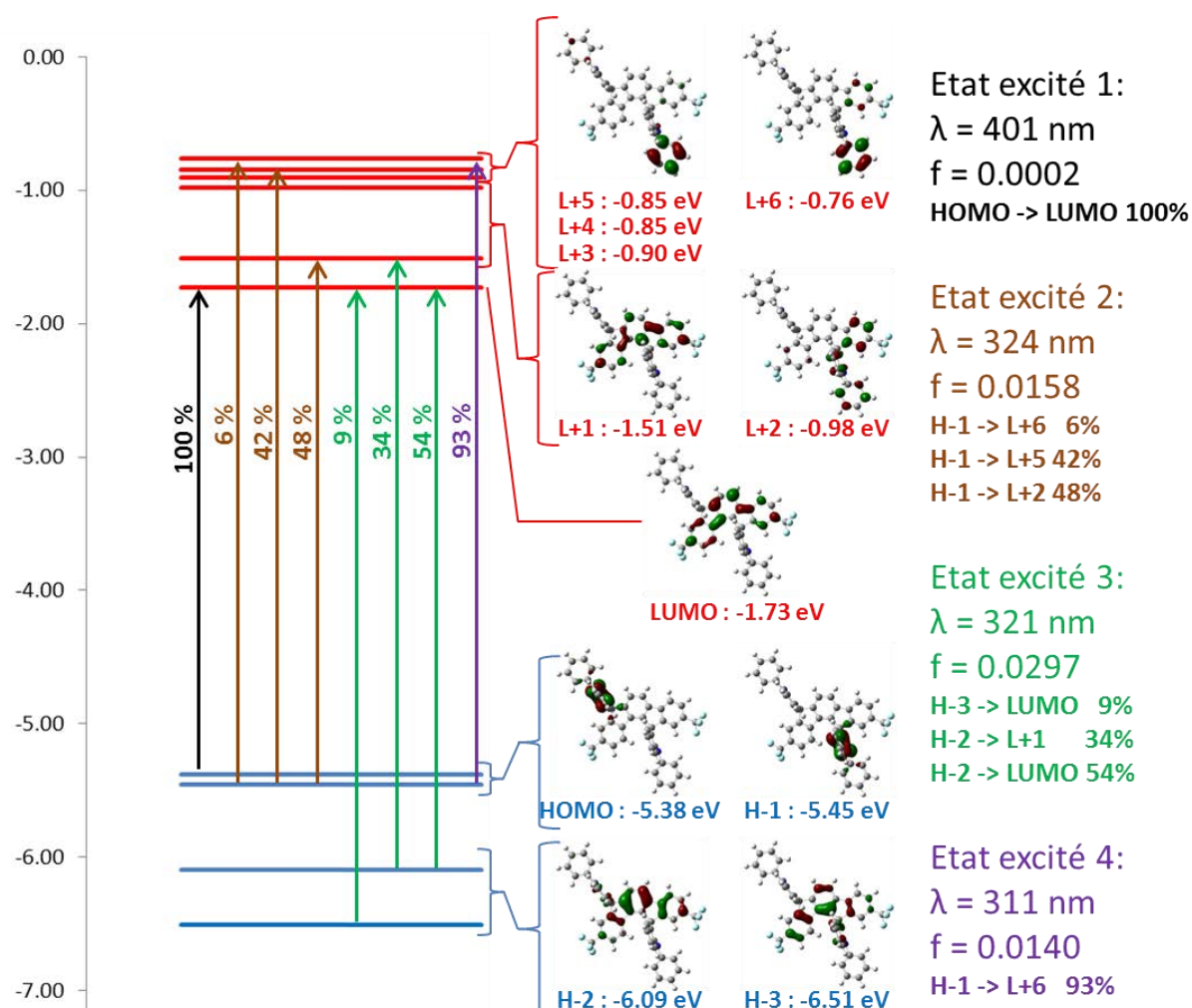


Figure 74. Diagramme des orbitales frontières de (**E'**), et de ses 4 premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0.04 [\text{e bohr}^{-3}]^{1/2}$ .

## ii) Spectroscopie d'émission

Les spectres d'émission en solution et en film, les rendements quantiques et les spectres de phosphorescence ont été enregistrés pour **(E)**, **(E')**, et **(F)**. La seule particularité vient des spectres d'émission en solution qui ont été faits sur des solutions concentrées ( $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  M) pour **(E)** et **(E')**.

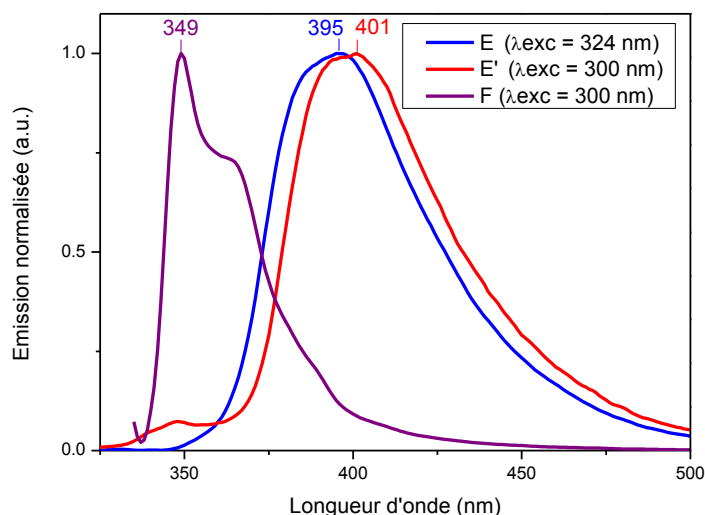


Figure 75. Spectre d'émission normalisé de **(E)**, **(F)** et **(E')** en solution dans le cyclohexane

Pour le TP-DHIF- $\text{CF}_3$  **(F)**, le spectre d'émission comporte une bande structurée dont le maximum est enregistré à 349 nm (figure 75). Cette émission est donc semblable à celles des autres composés DHIF avec un décalage bathochrome de 3 nm comparé au DSF-IF **(A)**. On note une différence de 4 nm entre les maxima d'émission et d'absorption. Ce faible déplacement de Stokes est là encore un signe de la rigidité de la structure. Le rendement quantique de l'émission est de 51%, ce composé possède donc des propriétés "classiques" de dérivé DHIF méta "syn".

Pour les composés bipolaires **(E)** et **(E')**, l'émission est très différente, totalement déstructurée et centrée autour des 400 nm (395 nm pour **(E)** et 401 nm pour **(E')**) (figure 75). De plus, les rendements quantiques chutent considérablement avec 3,5% pour l'isomère "syn" **(E)** et 0,8% pour l'isomère "anti" **(E')**. On retrouve donc les deux caractéristiques de la dernière bande d'absorption calculée en TD-DFT. En effet, cette transition a été calculée vers les 400 nm pour **(E)** et **(E')** et était de force d'oscillateur nulle. L'émission de ces molécules correspond donc au transfert électronique entre le corps DHIF et les unités PA, le faible rendement quantique étant la donnée expérimentale indiquant la faible probabilité que cette

transition se fasse. La différence entre les maxima d'émission et d'absorption est importante (50 nm pour **(E)** et 93 nm pour **(E')**), ces "déplacements de Stokes" semblent donc élevés. Cependant la différence entre les maxima d'émission et la transition calculée par TD-DFT est faible (2 nm pour **(E)** et 0 nm pour **(E')**). Aux vues des résultats précédents, on peut supposer que la structure des DSPA-IF-CF<sub>3</sub> est rigide et que le déplacement de Stokes doit être petit, comme ceux des DSF-IF **(A)** et **(A')**. Ainsi, en comparant les émissions et les transitions calculées nous avons estimé le "vrai" déplacement de Stokes. En revanche, l'écart mesuré entre la bande d'absorption de plus faible énergie et la bande d'émission de plus haute énergie n'est pas une mesure de déplacement de Stokes étant donné que ces bandes impliquent des transitions électroniques différentes.

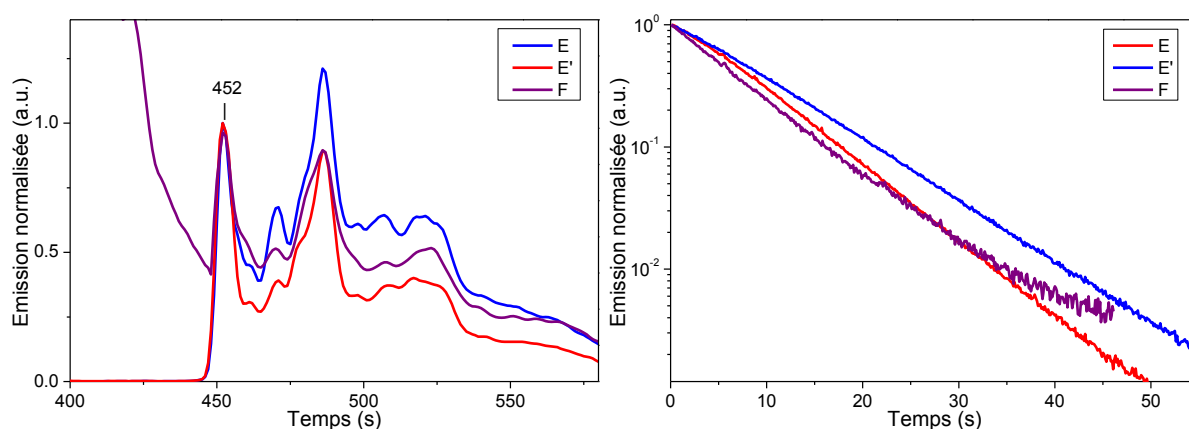


Figure 76. Spectre d'émission normalisé à gauche, et déclin de luminescence [ $\lambda = 452$  nm] à droite, de **(E)**, **(E')**, et **(F)** à 77K,  $\lambda_{exc} = 330$  nm, dans le 2-méthylTHF.

Du fait de la quasi-inexistence de la fluorescence en solution, la phosphorescence de **(E)**, **(E')** et **(F)** a pu être enregistrée en solution dans le 2-méthylTHF à 77K (figure 76). On peut voir que les trois molécules ont une phosphorescence presque identique avec un premier pic à 452 nm ( $E_T = 2,74$  eV). Ceci confirme deux choses :

- que la valeur de l' $E_T$  est imposée par le groupement DHIF-CF<sub>3</sub>, puisque **(E)**, **(E')** et **(F)** possèdent un même  $E_T$ .
- d'une part l'ajout des groupements CF<sub>3</sub> n'a qu'une faible influence sur l' $E_T$ , puisque celui des DSF-IF **(A)** et **(A')** est de 2,77 eV (baisse de 0,03 eV).

Ces molécules sont donc utilisables en tant que matrice hôte pour des PhOLED à base de Flrpic. Bien que les  $E_T$  de **(E)**, **(E')** et **(F)** soient identiques, les temps de vie de ces états excités varient : 7,0 s pour **(F)**, 7,4 s pour **(E)** et 9,4 s pour **(E')**. De plus, l'intensité des structures vibroniques varie entre les isomères "syn" **(E)** et "anti" **(E')**, ce qui indique que leurs états  $T_1$  ne sont pas strictement identiques.

Afin de tester si l'émission de (**E**) et (**E'**) se fait par TADF (fluorescence retardée thermiquement activée), des mesures d'émission ont été réalisées dans le cyclohexane en solution dégazée et en solution aérée. Pour chaque isomère, deux solutions de même concentration ont été préparées et l'une d'elles a été dégazée. Les spectres d'émission sont ensuite réalisés dans les mêmes conditions (figure 77).

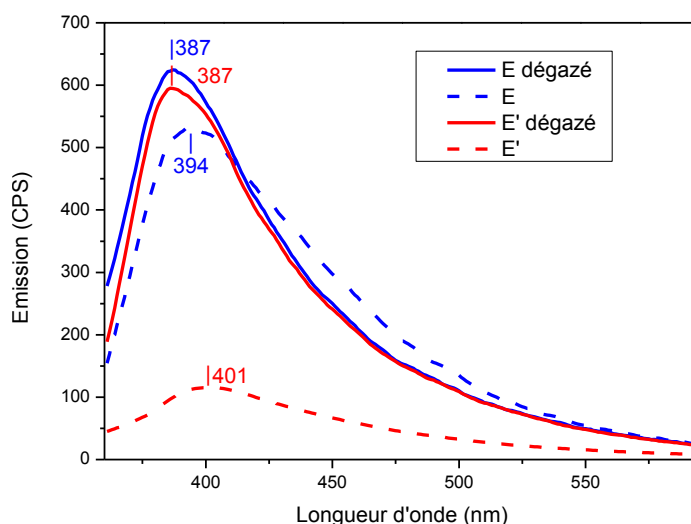


Figure 77. Spectres d'émission de solution de (**E**) et (**E'**) dans le cyclohexane, aérées (pointillés) et dégazées (trait plein),  $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ , à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Les spectres d'émission des solutions aérées de (**E**) et (**E'**) (pointillés, figure 77) sont identiques à ceux présentés précédemment (figure 75), la différence d'intensité étant due à la différence de rendement quantique (3,5% pour (**E**) et 0,8% pour (**E'**)). Les spectres d'émission des solutions dégazées de (**E**) et (**E'**) (trait plein, figure 77) sont quasi-identiques avec un maximum d'émission à 387 nm et d'intensité comparables. L'évolution de l'intensité avec le dégazage n'est donc pas égale, l'intégration du spectre augmente de 328 % pour l'isomère "anti" (**E'**) et +1 % pour l'isomère "syn"(**E**), soit des rendements quantiques en solution dégazées de 3,4% et 3,5% respectivement.

Il y a donc deux principales observations, premièrement aux vues des spectres en solution dégazées, les deux molécules (**E**) et (**E'**) ont une transition  $S_1-S_0$  identique en termes de structure et d'intensité. Deuxièmement, les états  $T_1$  n'ont pas du tout la même sensibilité à la neutralisation par le dioxygène. Ainsi l'isomère "anti" (**E'**) se comporte de manière habituelle pour un composé soumis à de la TADF, les rendements quantiques étant très dépendant de la présence de dioxygène dans le milieu. En effet, tous les processus photophysiques faisant intervenir des états triplets sont sensibles à la présence de dioxygène,

ces états triplets étant neutralisés par interaction avec l'état fondamental  $T^0$  de  $O_2$ . A l'inverse, pour l'isomère "syn" (**E**), la présence d'oxygène n'a que très peu d'influence sur le rendement quantique. Les molécules ayant des niveaux  $T_1$  et  $S_1$  proches, ce phénomène ne peut être expliqué par la différence d'énergie  $T_1-S_1$ . Nous avons vu que la phosphorescence de ces deux molécules (**E**) et (**E'**) n'était pas strictement identique (figure 76), donc qu'il y avait des différences dans le transfert  $T_1-S_0$ . Il est donc possible que les transferts S-T ne soient pas favorisés dans l'isomère "syn" (**E**), ce qui expliquerait l'absence de processus de TADF. Cependant, en l'absence de mesures complémentaires (temps de vies sur les solutions aérées/dégazées),<sup>49</sup> il n'est pas possible de définir l'origine de cette différence de comportement entre les deux isomères (**E**) et (**E'**).

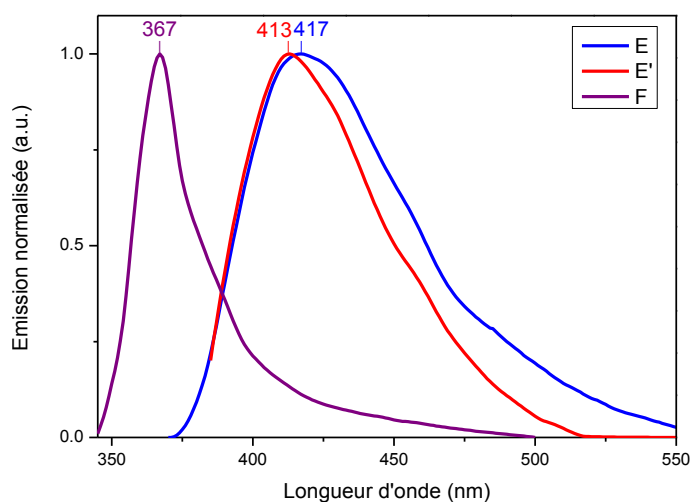


Figure 78. Spectre d'émission à l'état solide de (**E**), (**F**), et (**F'**) ,  $\lambda_{exc} = 300$  nm, préparés à partir d'une solution dans le THF (10 g/L).

L'émission des films de (**E**) et (**F**) présentent un même décalage avec leurs spectres d'émission en solution dans le cyclohexane (18 nm et 22 nm respectivement soit 0,17 eV) (figure 78). De plus, l'émission est totalement déstructurée pour (**F**), contrairement à ce qui était observé en solution dans le cyclohexane (figure 78). Dans le cas de (**E'**), le déplacement bathochrome est moins prononcé avec un décalage de 12 nm (0,9 eV) par rapport au spectre en solution dans le cyclohexane. Ces analyses nous montrent comme pour les autres composés d'architecture spiro qu'il n'existe que de faibles interactions intermoléculaires à l'état solide.

**Figure 79. Propriétés d'émission de (E), (F) et (F')**

	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Phi$ (%), [ $\lambda_{exc}$ (nm)] <sup>a</sup>	$E_T$ (eV) <sup>c</sup>	$\tau_{phos}$ (s) <sup>c</sup>
E	395	417	3670	3,5 [328]	2,74	7,8
E'	401	413	3880 <sup>d</sup>	0,8 [307]	2,74	9,4
F	349	367	332	52 [344]	2,74	7,0

<sup>a</sup> dans le cyclohexane, <sup>b</sup> en film, <sup>c</sup> dans 2-méthylTHF, <sup>d</sup> avec  $\lambda_{abs}=347$  nm.

### iii) Solvatochromisme

Les molécules bipolaires sont par définition des molécules contenant au moins un fragment riche en électron et un fragment électrodéficient. Ce sont donc des molécules polaires à l'état fondamental, le barycentre des charges négatives étant du côté riche en électron et inversement pour les charges positives. De plus si l'on considère le transfert électronique de plus basse énergie comme le saut d'un électron de la HOMO à la LUMO, l'état excité est doublement chargé et donc très polaire. Le solvatochromisme représente donc l'ensemble des phénomènes liés aux changements des propriétés photophysiques, en fonction des interactions dipôle-dipôle entre la molécule étudiée et différents solvants. D'une manière générale ces interactions vont permettre de stabiliser ces états polaires par augmentation de la polarité du solvant.<sup>42</sup>

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption, pour des transitions  $\pi-\pi^*$ , les propriétés regardées sont celles de l'état fondamental ( $S^0$ ) celui-ci étant plus ou moins stabilisé par interaction avec le solvant. L'état excité lui ne change pas car l'ordre de grandeur de l'absorption d'un photon est de  $10^{-15}$ s. Cette durée est donc beaucoup trop courte pour permettre aux réarrangements nucléaires de réduire l'énergie de l'état excité ( $S^*$ ). On aura donc une augmentation globale du gap  $S^0-S^*$ , par stabilisation de l'état  $S^0$ . Donc, par augmentation de la polarité du solvant on aura un décalage hypsochrome de l'absorption. Il faut cependant noter que les états fondamentaux ( $S^0$ ) sont souvent peu polarisés même dans les molécules bipolaires et que ces variations restent minimes.

Dans le cas de la spectroscopie d'émission, pour des transitions  $\pi-\pi^*$ , la molécule excitée relaxe avant d'émettre ce qui laisse le temps aux molécules de solvant de s'organiser pour stabiliser cet état doublement chargé, on parle alors de sphère de solvation.<sup>42,50,51</sup> En plus du déplacement de Stokes qui représente la différence d'énergie entre l'absorption et l'émission due aux relaxations vibroniques, il y a une nouvelle perte d'énergie par interaction

avec le solvant. Ainsi le niveau de l'état émissif ( $S_1$ ) diminue sans que le  $S_0$  ne bouge, on a donc une diminution du gap et un décalage bathochrome de l'émission.

Une des manières de caractériser ce phénomène est d'estimer la variation du moment dipolaire entre  $S_0$  et  $S_1$ , et ceci peut être réalisé par le formalisme de Lippert-Mataga-Ooshika<sup>52</sup> en utilisant la formule suivante :

$$\Delta\nu = \frac{2(\Delta\mu)^2}{r^3hc} \Delta f + C \quad \text{avec} \quad \Delta f = \left( \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right)$$

" $\Delta\nu$ " ( $\text{cm}^{-1}$ ) étant le déplacement de Stokes, " $\Delta\mu$ " (D) la variation de moment dipolaire entre  $S_0$  et  $S_1$ , " $r$ " (cm) le rayon de la sphère de solvation de la molécule déterminé grâce à la structure cristallographique, " $h$ " la constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-27} \text{erg.s}^{-1}$ ), " $c$ " la célérité ( $2,998 \cdot 10^{10} \text{ems.s}^{-1}$ ) " $\Delta f$ " la polarisabilité d'orientation du solvant déterminée à partir sa constante diélectrique " $\varepsilon$ " et son indice de réfraction " $n$ ", puis enfin  $C$  une constante.

D'une façon pratique plusieurs couples  $\Delta\nu/\Delta f$  seront mesurés via des mesures dans différents solvants (Cyclohexane, Toluène, Chloroforme, Acétate d'éthyle, Acétonitrile), puis une courbe de tendance de type affine sera tracée pour correspondre aux mieux aux points mesurés. Et via la pente de cette courbe il sera possible d'estimer " $\Delta\mu$ ":

$$\Delta\mu = \sqrt{\frac{r^3hc \cdot \text{pente}}{2}}$$

Ensuite le moment dipolaire de l'état excité  $\mu^*$  peut être obtenu grâce à  $\mu$  le moment dipolaire de l'état fondamental obtenu par DFT.

Il faut noter que ces mesures et calculs font partie de la caractérisation des propriétés de la molécule, et qu'elles sont faites uniquement de façon indicative afin de comparer les molécules entre elles. En effet, toute comparaison avec d'autres molécules de la littérature ou des précédents travaux du groupe est délicate, étant donné les propriétés singulières des composés D-spiro-A. La principale raison de cette distinction est la nature complexe du déplacement de Stokes dans ces molécules, du fait de l'inexistence de la bande d'absorption de plus basse énergie du spectre d'absorption. La valeur de la première transition visible en absorption sera utilisée dans ces calculs, en supposant que cette transition évolue de manière similaire à la transition HOMO-LUMO.



- Molécule non-bipolaire, TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (F)

Afin d'illustrer le phénomène de solvatochromisme, il a été choisi de réaliser ces mesures sur un composé ne présentant pas de solvatochromisme, le TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (**F**). En effet bien qu'étant une molécule électrodéficiente, les orbitales frontières sont situées uniquement sur le corps DHIF et donc on n'observe pas de transfert de charge lors du passage à l'état excité. Ainsi des spectres d'absorption et d'émission ont été enregistrés dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile soit les deux extrêmes de la gamme des solvants étudiés.

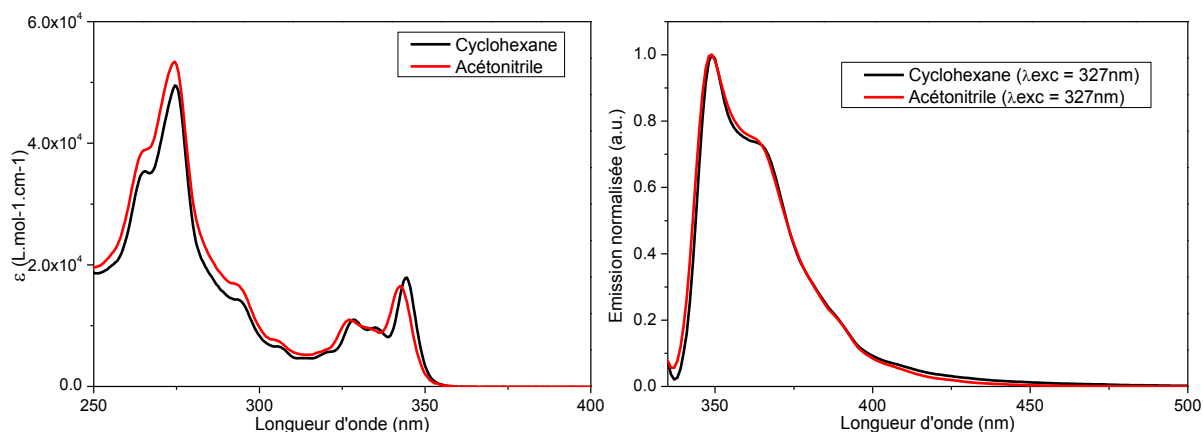


Figure 80. Spectres d'absorption (gauche) et d'émission (droite) du TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (F)

Le composé (**F**) absorbe donc d'une façon légèrement différente en fonction du solvant avec une première transition à 345 nm dans le cyclohexane et à 342 nm dans l'acétonitrile (figure 80). Ce faible décalage hypsochrome est une indication de la faible polarité de l'état fondamental (S<sub>0</sub>). Cependant, pour les spectres d'émission aucune évolution n'est observée entre les solutions dans le cyclohexane et dans l'acétonitrile. L'état excité n'est donc pas polaire. Ces deux constatations sont caractéristiques des molécules n'ayant pas de propriétés de solvatochromisme. L'ensemble de ces mesures a également été fait sur les molécules précédentes (**A-D**) mais aucun solvatochromisme n'a été observé en absorption comme en émission.

Figure 81. Propriétés de solvatochromisme de (E)

	$\Delta f$	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Cyclohexane	-0.001	345	349	332
Acétonitrile	0.305	342	349	586

- Molécule bipolaire, DSPA-IF-CF<sub>3</sub> (E) et (E')

Les mêmes mesures ont ensuite été réalisées avec cette fois-ci les composés DSPA-IF-CF<sub>3</sub> (**E**) et (**E'**). Comme dans le cas précédent, nous avons le corps DHIF électrodéficient

mais également les unités PA riches en électrons. L'objectif est de caractériser les transitions électroniques entre ces groupements. La principale différence entre **(E)** et **(E')** est l'arrangement des unités PA, ainsi l'isomère "anti" possède un moment dipolaire à l'état fondamental moins élevé (3,1 D pour **(E')** contre 5,3 D pour **(E)**) car ses unités PA sont de part et d'autre du corps DHIF.

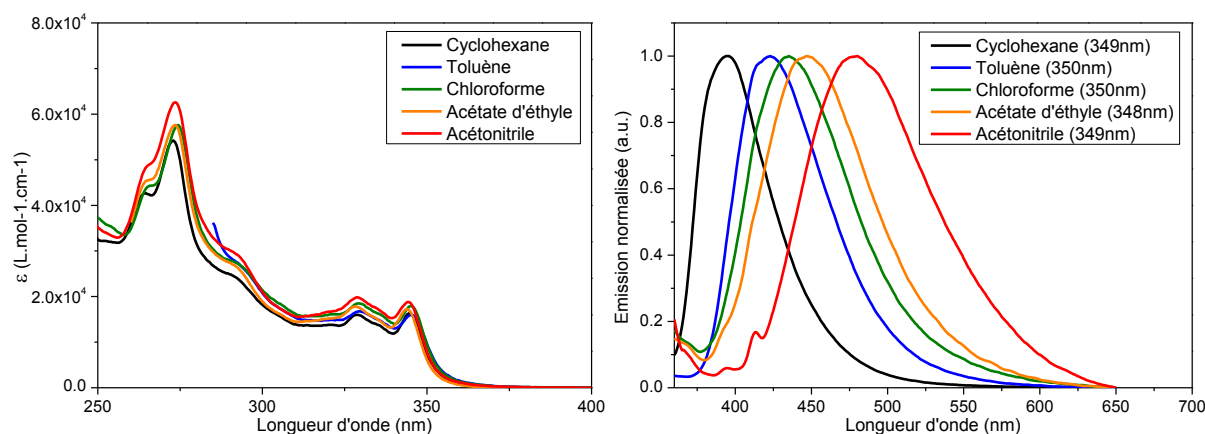
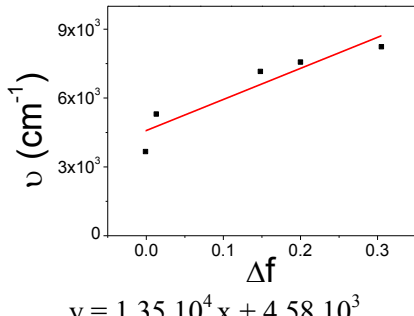


Figure 82. Spectres d'absorption et d'émission du DSPA-IF-CF3 "syn" (**E**),  $\lambda_{exc}$  indiqué entre parenthèses

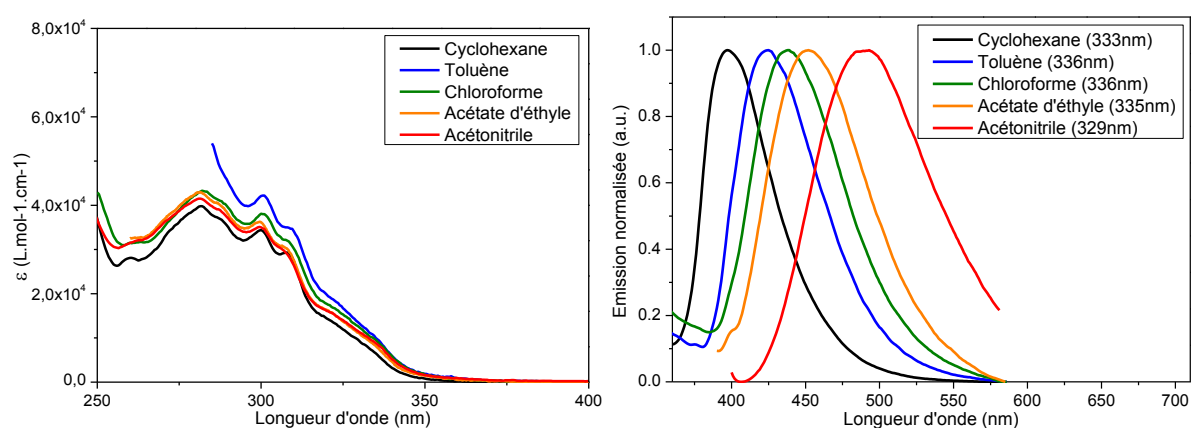
Pour l'isomère "syn" (**E**), il y a donc une très faible évolution du maximum d'absorption (figure 82, gauche) avec deux types de solvant : faiblement et moyennement polaire (cyclohexane, toluène, chloroforme) et fortement polaires (acétate d'éthyle, acétonitrile) caractérisés par un léger décalage hypsochrome. Ceci nous renseigne donc sur la faible polarité de l'état fondamental ( $S_0$ ) de **(E)** comme de **(F)**. Cependant, les transitions observées en absorption sont celle des fragments seuls, donc peu soumises à des variations. A l'inverse, la transition HOMO-LUMO entre les PA et le DHIF pourrait subir une plus grande influence du solvant mais elle n'est pas observable expérimentalement.

Cependant, la situation change pour l'émission avec cette fois-ci une grande variation des longueurs d'onde d'émission (figure 82, droite). On observe un décalage bathochrome proportionnel à la polarisabilité d'orientation du solvant, et un décalage maximal de 85 nm (4480 cm<sup>-1</sup>, 0,56 eV) entre le cyclohexane et l'acétonitrile. Les rendements quantiques diminuent avec la réduction de l'écart  $S_1-S_0$ , on passe donc de 3,5 % dans le cyclohexane, à une valeur avoisinant les 0,5% dans les autres solvants.

Tableau 14. Propriétés de solvatochromisme de (E)

	$\Delta f$	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$\Phi_{\text{PL}} (\%)$ ( $\lambda_{\text{exc}}$ )	$\Delta \nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
CyH	-0.001	345	395	3.5 (328)	3669	
PhMe	0.013	345.5	423	0.6 (345)	5303	
CHCl <sub>3</sub>	0.148	345.5	459	0.4 (345)	7157	
AcOEt	0.200	344	465	0.5 (344)	7564	
MeCN	0.305	344	480	0.5 (344)	8236	
		Rayon de la molécule (Å)		9,3		
		$\mu / \Delta \mu / \mu^*$ (D)		5,3 / 32,9 / 38,2		

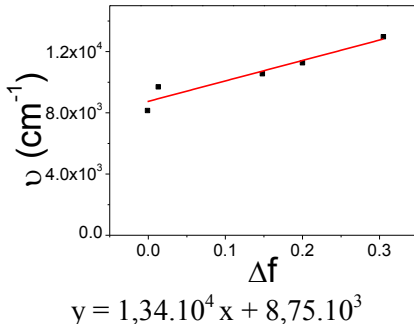
Grâce à l'équation de Lippert-Mataga, il est donc possible de déterminer la variation du moment dipolaire à l'état excité ( $\Delta\mu$ ). Pour ces calculs, la première bande d'absorption du DHIF est prise en compte, il est donc supposé que cette transition et la transition HOMO-LUMO (non observable expérimentalement) subissent la même influence du solvant. Il y a donc une variation du moment dipolaire de 32,9 D entre le  $S_0$  et le  $S_1$ , et le moment dipolaire à l'état excité est de 38,2 D. Pour indication les composés bipolaires étudiés lors de la thèse de D. Thirion avaient des états excités plus polaires (68,2 D (R=H) et 79,0 D (R=OMe), figure 6, p78). Cette différence s'explique principalement par la plus grande taille de ces molécules (14 Å).

Figure 83. Spectres d'absorption et d'émission du DSPA-IF-CF3 "anti" (E'),  $\lambda_{\text{exc}}$  indiqué entre parenthèses

Pour l'isomère "anti" (E'), on retrouve les mêmes propriétés que pour son isomère (E), avec les spectres absorption (figure 83, gauche) qui n'évoluent presque pas en fonction du

solvant. En émission (figure 83, droite) avec un décalage du maximum d'émission de 92 nm ( $4740\text{ cm}^{-1}$ ,  $0.59\text{ eV}$ ), entre les solutions de cyclohexane et d'acétonitrile. Le rendement quantique de (**E'**) évolue d'une manière similaire à celui de (**E**), entre 0,8% dans le cyclohexane et 0,2% dans les solvants plus polaires.

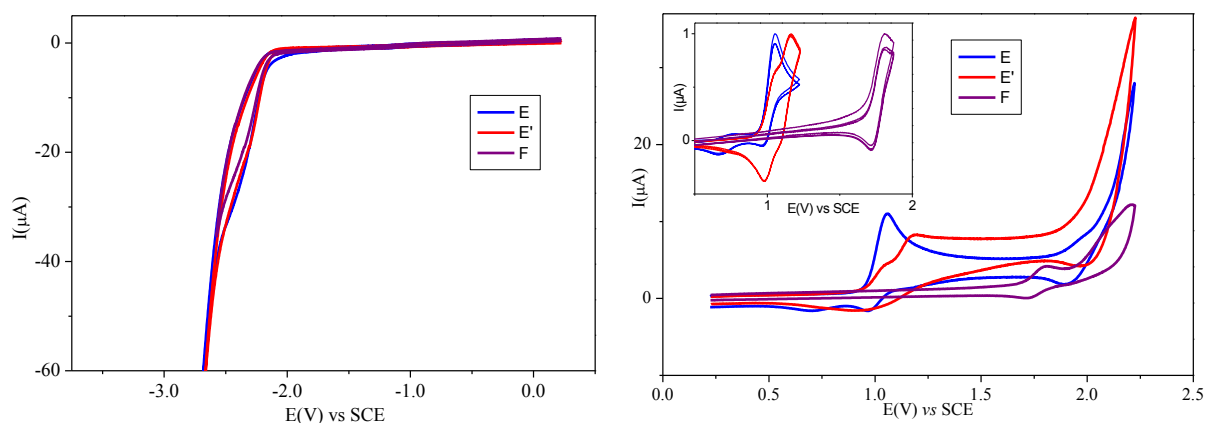
Tableau 15. Propriétés de solvatochromisme de (**E'**)

	$\Delta f$	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm)	$\lambda_{\text{EM}}$ (nm)	$\Phi_{\text{PL}} (\%)$ ( $\lambda_{\text{exc}}$ )	$\Delta v$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
CyH	-0.001	300	397	0.8 (307)	8144	
PhMe	0.013	301	425	0.3 (300)	9693	
CHCl₃	0.148	300	439	0.2 (300)	10554	
AcOEt	0.200	299.5	452	0.2 (299)	11265	
MeCN	0.305	299.2	489	0.2 (300)	12973	
		Rayon de la molécule (Å)		10,3		
		$\mu / \Delta\mu / \mu^* \text{ (D)}$		3,1 / 38,1 / 41,2		

La résolution de l'équation de Lippert-Mataga conduit à un  $\Delta\mu$  de 38,1 D et un  $\mu^*$  de 41,2 D pour (**E'**) soit sensiblement supérieur à celui l'isomère "syn" (**E'**). Les molécules ont donc des propriétés quasi-identiques mais le rayon de l'isomère "anti" étant légèrement supérieure, le moment dipolaire calculé est légèrement supérieur que celui de (**E**).

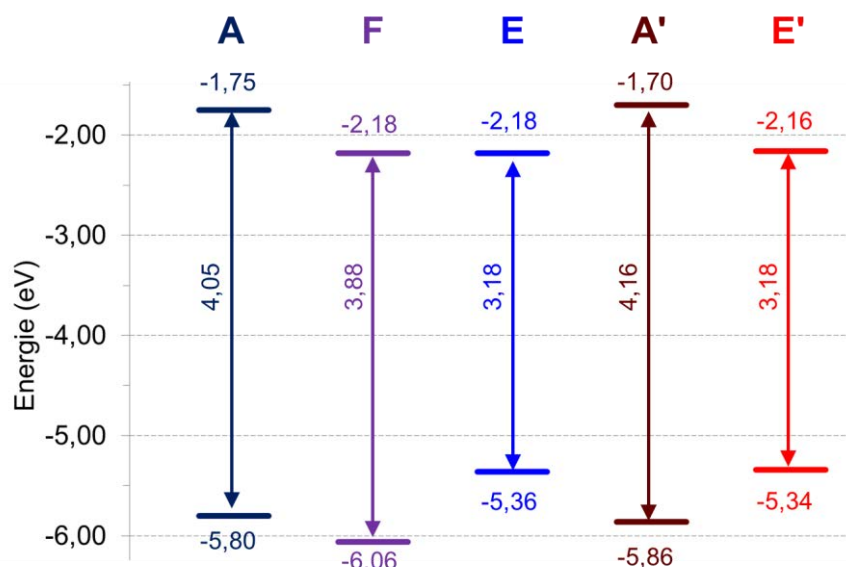
#### iv) Etude des propriétés électrochimiques

Les trois molécules (**E**), (**E'**), et (**F**) ont également été étudiées par électrochimie afin de déterminer les potentiels de seuil d'oxydation et de réduction de ces molécules et estimer leurs niveaux HOMO et LUMO. Pour rappel, les calculs DFT ont situé la LUMO de ces trois molécules sur le fragment DHIF et la HOMO sur les PA pour (**E**) et (**E'**), ou sur le DHIF pour (**F**) (voir III/C/i). A l'inverse des molécules précédentes, toute l'étude électrochimique a été réalisée dans le dichlorométhane, sa fenêtre électrochimique étant suffisamment étendue pour observer au moins la première vague réduction de ces composés.



**Figure 84.** Voltammogrammes de réduction (gauche) et d'oxydation (droite, première vague d'oxydation normalisée en insert) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,2M), de (E), (E') et (F) ( $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

Les voltammogrammes de réduction de (E), (E'), et (F) montrent que les trois molécules se réduisent à des potentiels similaires (-2,2 V), à la limite de la fenêtre électrochimique du milieu (-2,5 V) (figure 84). Ceci nous permet d'évaluer la LUMO de ces composés vers -2,2 eV. Ces composés se réduisent au même potentiel, c'est donc la réduction du corps DHIF que l'on observe comme prédit par la DFT (voir III/C/i). L'ajout des substituants trifluorométhyles a considérablement appauvri le système  $\pi$  du corps DHIF, en abaissant la LUMO de 0,5 eV par rapport aux DSF-IF (A) et (A') (LUMO: -1,7 V).



**Figure 85.** Représentation des niveaux d'énergie HOMO/LUMO, estimés par électrochimie, et du gap électrochimique de (A), (F), (E), (A'), et (E')

En oxydation, les molécules se comportent différemment. En effet, le TP-DHIF- $\text{CF}_3$  (F) s'oxyde à potentiel plus élevé (1,81 V et 2,20 V) que (E) et (E'). Ces vagues correspondent à l'oxydation du DHIF électrodéficient (figure 84). (F) possède donc une

HOMO à -6,06 eV, beaucoup plus basse que celle des DSF-IF (**A**) (-5,80 eV) et DHIF (**B**) (-5,72 eV). Ceci vient confirmer la nature électrodéficiente du corps DHIF-bis(CF<sub>3</sub>). Pour les composés bipolaires (**E**) et (**E'**), on observe le début de l'oxydation des unités PA vers 0,95 V, soit une HOMO vers -5,35 eV pour ces composés (figure 84).

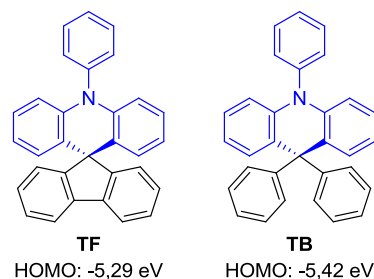


Figure 86. Composés de référence pour l'étude l'oxydation des unités PA<sup>53</sup>

Ces valeurs sont cohérentes avec celles de deux composés de référence (**TF**) et (**TB**) rapportés dans la littérature par le groupe de Cheng (HOMO: -5,29 eV et -5,42 eV respectivement, figure 86).<sup>53</sup> Alors qu'une seule vague d'oxydation est observable pour l'isomère "syn" (**E**), il est possible d'en distinguer deux pour l'isomère "anti" (**E'**). La première oxydation a lieu dès 0,95 V pour les deux isomères alors que la seconde oxydation de l'isomère "anti" (**E'**) a lieu vers 1,10 V. Nous avons donc là encore un bon accord avec la DFT puisque les deux fonctions acridines avaient des HOMO calculées différentes (-5,38 eV et -5,45 eV) avait été prévu (voir III/C/i).

Tableau 16. Propriétés électrochimiques de (**E**), (**E'**) et (**F**), dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

	E <sub>ox</sub> (V) <sup>a</sup>	E <sub>onset-ox</sub> (V) / HOMO (eV)	E <sub>red</sub> (V)	E <sub>onset-red</sub> (V) / LUMO (eV)	Gap <sub>elec</sub> (eV)
E	1,08	0,96 / -5,36	~-2,4	-2,18 / -2,22	3,14
E'	1,08; 1,20	0,94 / -5,34	~-2,4	-2,16 / -2,24	3,10
F	1,81; 2,20	1,66 / -6,06	~-2,4	-2,18 / -2,22	3,84

On observe que les premières vagues d'oxydation de (**E**), (**E'**), et (**F**) sont partiellement réversibles (insert, figure 84). Les espèces cationiques stables ne conduisent pas à des couplages C-C qui correspondraient à la polymérisation des unités PA. D'autre part, la présence des groupements trifluorométhyles sur les positions para du corps DHIF empêche toute polymérisation sur ce système  $\pi$ . Concernant les niveaux d'énergie, ces trois molécules ont une LUMO fortement abaissée comparé à celle des DSF-IF et permettre de faciliter l'injection de électrons dans la couche émissive. De plus, les composés bipolaires (**E**) et (**E'**) contiennent des groupements fortement donneurs à haute HOMO qui en plus de faciliter l'injection de charges positives sont de bons transporteur de trous.

### v) Structure cristallographique

Des monocristaux de **(E)**, **(E')**, et **(F)** ont été obtenus permettant l'étude de leur arrangement structural à l'état solide. Le TP-DHIF- $\text{CF}_3$  **(F)** a été cristallisé dans les conditions habituelles  $\text{CDCl}_3$ /Pentane, alors que la cristallisation des composés bipolaires a été réalisée par évaporation lente de solution de mélanges de solvants : THF/MeOH pour l'isomère "syn" **(E)** et THF/Toluène/MeOH pour l'isomère "anti" **(E')**.

Dans ces conditions, **(F)** cristallise seul dans un système triclinique (P-1), **(E)** cristallise avec deux molécules de THF et une molécule de méthanol dans un réseau monoclinique ( $P2_1/c$ ), et **(E')** cristallise avec deux molécules de THF et une molécule de toluène dans un système triclinique (P-1). Pour ces molécules, la représentation reste la même que celle des DSF-IF avec en plus les fluors représentés en bleu ciel et les azotes représentés en bleu.

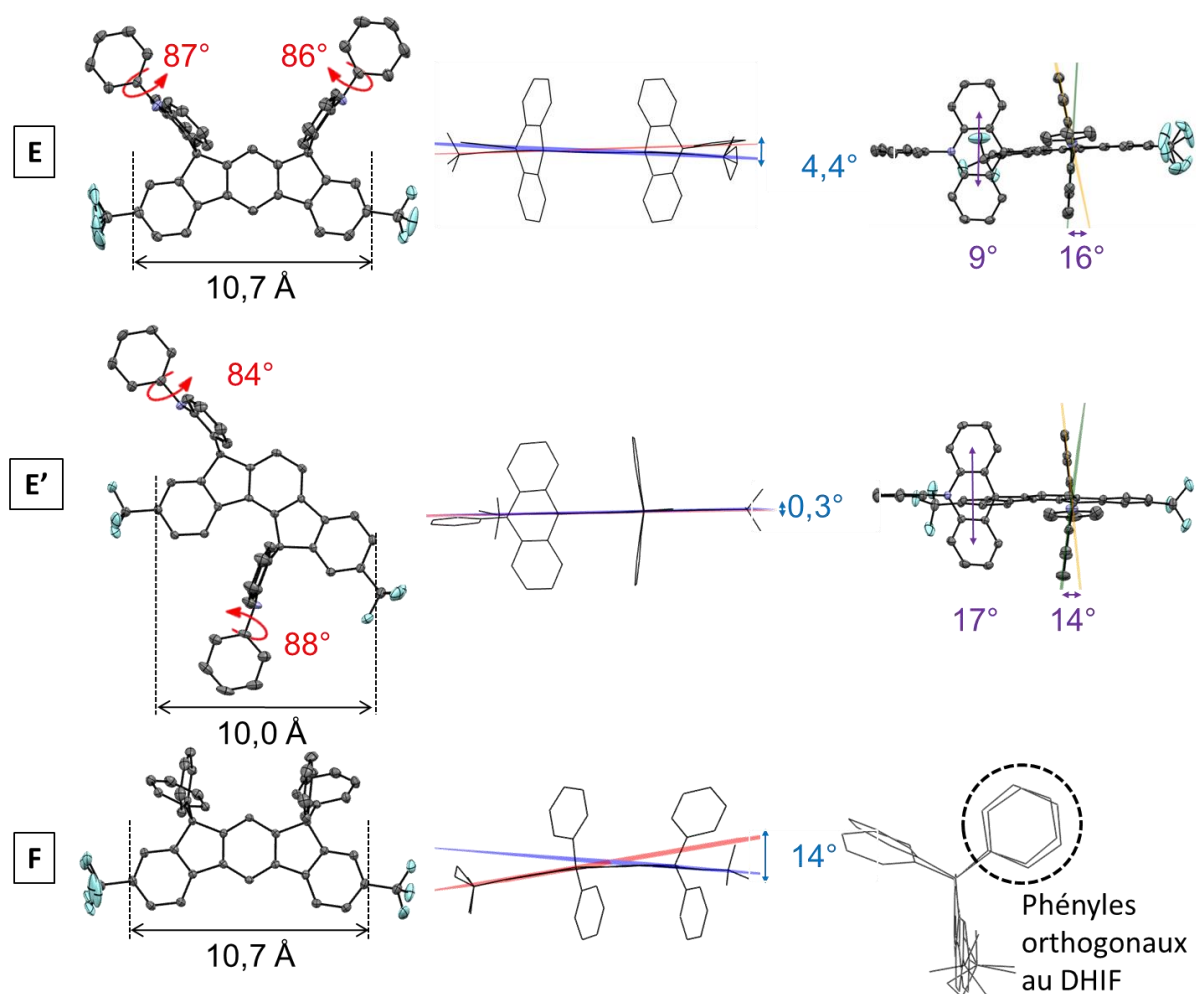


Figure 87. Représentation des structures de **(E)**, **(E')**, et **(F)** en ellipsoïde (50% de probabilité) et en fil de fer

Dans ces molécules une des particularités vient des groupements  $\text{CF}_3$ , et en particulier de la liaison C-C dont l'énergie de rotation est faible ( $\sim 12$  kJ/mol).<sup>54,55</sup> Dans les isomères "syn" (**E**) et (**F**) on observe du désordre et deux positions majoritaires pour un seul  $\text{CF}_3$ , alors qu'aucun désordre n'est observé dans (**E'**). Ceci dépend majoritairement des interactions de Van Der Waals entre les atomes de fluor et les autres atomes présents dans le cristal. Ainsi moins ces interactions seront présentes, plus la probabilité d'observer du désordre sera grande.<sup>56</sup> Dans ces molécules, la longueur du corps DHIF est de 10,7 Å (entre les positions 4' et 4" du terphényle, figure 87) soit un léger élargissement par rapport à la longueur du DSF-IF (**A**) (10,6 Å, figure 32). Le DSPA-IF- $\text{CF}_3$  "anti" (**E'**) possède une longueur de 10,0 Å il y a donc cette fois-ci une légère contraction par rapport DSF-IF "anti" (**A'**) (10,1 Å, figure 32).

La structure cristallographique du TP-DHIF- $\text{CF}_3$  (**F**) présente une torsion du corps DHIF (voir I/C/iv) de  $14^\circ$  (bleu, figure 87), et ceci était également observé pour le DHIF (**B**) ( $16^\circ$ ). Les composés (**F**) et (**B**) sont ceux pour lequel le corps DHIF est le moins rigide à cause de l'absence de carbones spiro, qui empêchent la torsion du corps DHIF. A l'inverse, pour (**E**) et (**E'**), l'introduction des spiro-PA rigidifie considérablement la molécule. Ainsi, le corps DHIF de l'isomère "syn" (**E**) présente une torsion de  $4^\circ$  comparable à celle observée pour le DSF-IF correspondant ((**A**):  $2^\circ$ ). L'isomère "anti" (**E'**) est le composé pour lequel la torsion du corps DHIF ( $0,3^\circ$ ) est la plus faible (bleu, figure 87).

Concernant les unités externes, les groupements phényles de (**F**) adoptent deux conformations: pour chaque pont, un des phényles s'orientera dans un plan orthogonal au DHIF (phényles entourés, figure 87), et le phényle géminale s'orientera orthogonalement au premier. Pour les composés bipolaires (**E**) et (**E'**), les unités PA ne sont que légèrement courbées avec des torsions (voir II/C/iv) allant de  $9^\circ$  à  $17^\circ$  (violet, figure 87), cette torsion est en moyenne moins importante que celle observée pour les TXs (entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$ , figure 56). De plus l'unité phényle est dans un plan quasi-orthogonal au plan de l'acridine (flèches rouges, figure 87), de  $84^\circ$  à  $88^\circ$  entre ces deux plans, pour les unités PA de (**E**) et (**E'**). Ce point nous informe donc de la rupture de conjugaison entre le fragment acridine et l'unité phényle.



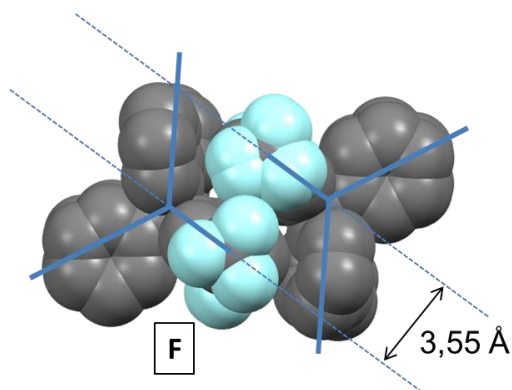


Figure 88. Représentation de l'empilement de (F), représentation en boules (R = rayon de Van Der Waals)

Seul des monocristaux de (F) ont pu être obtenus sans solvant dans la structure, donc nous aurons des informations sur l'empilement uniquement pour (F). Dans ces monocristaux, les molécules s'organisent en dimères dans lesquels deux unités DHIF sont collés (figure 88). Les deux corps DHIF forment des plans parallèles, l'un pointant dans une direction et l'autre dans la direction inverse. Les plans des DHIF sont séparés de 3,55 Å, l'interaction la plus forte étant entre les atomes de fluor, séparés de 2,84 Å.

#### vi) Analyses thermiques

Pour terminer cette série d'analyses, les propriétés thermiques de ces composés ont été étudiées. Du fait de leur rigidité et de leur substitution via un carbone spiro, aucune particularité n'est attendue pour les unités PA, ces analyses ont donc pour objectif de vérifier la stabilité des groupements trifluorométhyles. Nous avons vu précédemment que ces groupements se dégradent en présence d'acide vers 140°C lors de préparation des IF-CF<sub>3</sub>-diones (voir III/B/i), ils sont donc potentiellement susceptibles de se détruire par augmentation de la température.

Dans la structure cristallographique du composé TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (F), nous avons vu la présence d'interactions F-F, avec une organisation cristalline qui maximisait ces contacts. Il est donc possible que ces matériaux se réorganisent avec une augmentation de la température afin de créer ces interactions, ce qui se traduirait par une transition de phase visible en DSC.

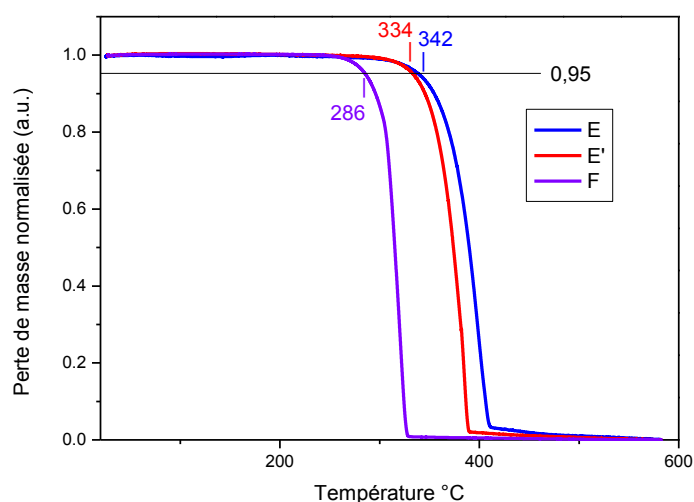


Figure 89. ATG et détermination de la Td de (E), (E'), et (F)

L'allure des ATG (figure 89) ne met en évidence aucun palier qui pourrait correspondre au départ des groupements  $\text{CF}_3$ , et uniquement une perte de la totalité de la masse de façon soudaine. Ces spectres indiquent donc que ces molécules se subliment et que les groupements  $\text{CF}_3$  ont une stabilité thermique supérieure à cette température de sublimation. Pour les composés bipolaires (**E**) et (**E'**), la température de dégradation du matériau est similaire à celle des DSF-IF (330°C pour (**A'**) / 334°C pour (**E'**) et 359°C pour (**A**) / 342°C pour (**E**)) malgré l'augmentation du poids moléculaire (+50%). On a donc un effet similaire entre les unités PA et les unités fluorènes, et l'ajout des groupements  $\text{CF}_3$  ne change pas les propriétés thermiques. Le TP-DHIF (**F**) possède une température de dégradation du matériau intermédiaire entre le DHIF et le DSF-IF (208°C pour (**B**), 286°C pour (**F**), et 359°C pour (**A**)). Cette température de dégradation du matériau augmente donc avec le poids moléculaire (entre (**B**) et (**F**)), mais aussi grâce à l'architecture spiro (entre (**F**) et (**A**)).

La DSC ne montre aucune transition de phase pour ces trois composés, ce point déjà observé dans tous les autres matériaux étudiés dans ce chapitre se retrouvera pour tous les matériaux présentés dans ces travaux. Pour conclure ces trois matériaux possèdent donc les propriétés requises pour être intégrées à des OLEDs. Cependant ces analyses montrent que les interactions F-F ont peu d'influence sur les propriétés thermiques.

## D) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs

Des dispositifs ont été préparés avec des couches émissives constituées de **(E)**, **(E')**, et **(F)**. Comme pour les dérivés DHIF précédents, une diode non dopée et quatre diodes dopées à des taux différents ont été préparés pour chaque molécule.

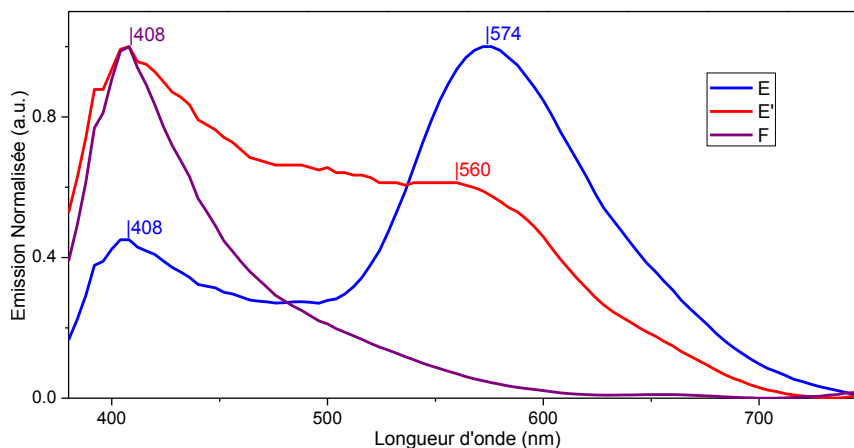


Figure 90. Spectres d'EL des dispositifs à base de **(E)**, **(E')**, et **(F)** à  $J = 15 \text{ mA/cm}^2$

Les spectres de fluorescence à l'état solide de **(E)** et **(E')** présentent une émission située dans le visible, avec un maximum d'émission à 417 nm pour **(E)** et 413 nm pour **(E')** (figure 78). Les spectres d'EL des diodes non dopées correspondantes possèdent deux bandes, une centrée à 408 nm attribuée à l'émission du TCTA, et la seconde centrée entre 560 nm et 574 nm attribuée à l'émission des DSPA-IF-CF<sub>3</sub> (figure 90). Ainsi ce changement dans le spectre d'EL se traduit par une évolution des coordonnées chromatiques (tableau 17). Ainsi le dispositif à base de **(E)** possède une émission jaune (0,40; 0,41) alors que celui de **(E')** possède une émission blanche (0,30; 0,32). A l'inverse, le dispositif à couche émissive **(F)**, dont l'émission à l'état solide se situe dans l'UV (367 nm), ne présente que l'émission à 408 nm du TCTA (figure 90). Cependant, ce changement des propriétés d'EL ne fait pas évoluer les performances qui restent très basses (EQE = 0,4% pour les trois diodes, tableau 17).

Le développement des matrices bipolaires a permis d'améliorer l'injection des charges, la tension de seuil des dérivés DSPA-IF-CF<sub>3</sub> (4,8 V pour **(E)** et 5,5 V pour **(E')**) étant plus faible que celle de leurs analogues DSF-IF respectifs (5,0 V pour **(A)** et 5,6 V pour **(A')**). La bipolarité de **(E)** et **(E')** permet donc une meilleure injection des charges par rapport aux DSF-IF **(A)** et **(A')**. A l'inverse, l'introduction des groupements CF<sub>3</sub> dans **(F)** ( $V_{on} = 6,4 \text{ V}$ ) augmente la tension de seuil de 1,4 V par rapport au DSF-IF **(A)**. La baisse du niveau de la

HOMO (-6,06 eV pour **(F)** et -5,80 eV pour **(A)**) complique l'injection des trous dans l'EML et augmente donc la tension de seuil.

Tableau 17. Grandeurs caractéristiques des dispositifs non dopés

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>	
E	4,8	1,3	0,9	0,7	0,4	0,4	0,40; 0,41	470 (140)
E'	5,5	0,7	0,6	0,4	0,2	0,4	0,30; 0,32	470 (140)
F	6,4	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,18; 0,14	107 (70)

a<sup>a</sup> en cd/m<sup>2</sup>, b<sup>b</sup> en mA/cm<sup>2</sup>

Pour les dispositifs dopés à l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, on observe deux comportements différents par augmentation du taux de dopage (tableau 18):

- Pour les dérivés DSPA (**(E)** et **(E')**), les performances diminuent lorsque le taux de dopage augmente (EQE<sub>10%</sub> = 4,7 % et 15,3 %, EQE<sub>20%</sub> = 3,5% et 12,7% pour **(E)** et **(E')** respectivement). Il y a donc une augmentation de l'annihilation triplet-triplet dans ces dispositifs lorsque le taux de dopage passe de 10% à 20%.
- Pour le DHIF (**(F)**), les performances augmentent lorsque le taux de dopage augmente (EQE<sub>10%</sub> = 12,6 %, EQE<sub>20%</sub> = 14,7%).

Tableau 18. Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Ir(ppy)<sub>3</sub>

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>	
E + 10%	3,8	21,8	16,8	13,0	8,1	4,7	0,32; 0,62	11 200 (170)
E + 20%	3,8	15,2	12,1	9,4	6,1	3,5	0,34; 0,61	8 270 (190)
E' + 10%	3,9	55,7	53,6	31,4	24,7	15,3	0,30; 0,63	32 250 (140)
E' + 20%	3,8	45,4	43,9	27,6	21,8	12,7	0,31; 0,63	29 550 (160)
F + 10%	3,3	44,1	43,3	27,3	20,5	12,6	0,33; 0,62	26 100 (170)
F + 20%	3,2	56,6	52,3	34,4	24,4	14,7	0,32; 0,62	29 500 (160)

a<sup>a</sup> en cd/m<sup>2</sup>, b<sup>b</sup> en mA/cm<sup>2</sup>

On observe une grande différence de performances entre les différents dispositifs: le plus performant est celui possédant l'EML **(E')** (EQE<sub>10%</sub> = 15,3%). Cet EQE est un peu plus élevé que celui des dispositifs à base de DSF-IF **(A')** (EQE<sub>10%</sub> = 13,0%). Pour les dérivés anti, la structure bipolaire de la molécule apporte un gain de performances, et dépasse même les performances obtenues avec les dispositifs mCP (EQE<sub>10%</sub> = 13,6%).

A l'inverse, les performances des dispositifs basés sur **(E)** atteignent seulement un EQE<sub>10%</sub> de 4,7%, bien inférieures à celles des dispositifs utilisant son isomère **(E')**. De plus,

les diodes basées sur la matrice (**E**) sont également moins performantes que celles utilisant le DSF-IF (**A**) correspondant ( $EQE = 4,7\%$  pour (**E**) et  $12,3\%$  pour (**A**)).

Avec un dispositif ayant un  $EQE_{20\%}$  de  $14,7\%$ , la matrice (**F**) est également adaptée à l'utilisation en tant que matrice pour l'Ir(ppy)<sub>3</sub>. Les performances atteintes par ce dispositif sont légèrement supérieures à celle obtenues par les dispositifs DSF-IF.

Tableau 19. Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés FIrpic

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) ( $J^b$ )
	$L = 1^a$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	10 mA/cm <sup>2</sup>	
E + 10%	3,9	5,4	4,7	3,4	2,4	2,0	0,20; 0,40	1 400 (90)
E + 20%	3,6	7,0	6,3	4,5	3,3	2,6	0,19; 0,41	1 800 (90)
E' + 10%	4,0	16,2	17,1	9,5	8,0	7,1	0,17; 0,41	5 400 (80)
E' + 20%	3,9	18,7	19,6	10,9	9,0	7,9	0,18; 0,42	6 400 (80)
F + 10%	5,0	5,3	4,6	2,7	1,9	1,9	0,19; 0,42	1 400 (70)
F + 20%	4,8	9,0	8,0	4,5	3,1	3,0	0,19; 0,43	2 500 (70)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

Pour les dispositifs dopés au FIrpic (tableau 19), les performances augmentent avec la hausse du taux de dopage ( $EQE_{10\%} = 2,0 ; 7,1 ; 1,9$  /  $EQE_{20\%} = 2,6 ; 7,9 ; 3,0$  pour (**E**); (**E'**); (**F**) respectivement).

Pour (**E**) et (**F**), les performances sont relativement faibles et inférieures à celles du DSF-IF (**A**) ( $EQE_{20\%} = 4,9\%$ ). Ces matrices ne conviennent donc pas à l'utilisation comme matrice pour le FIrpic. A l'inverse, les dispositifs basés sur (**E'**) sont assez performants et dépassent ceux basés sur le DSF-IF (**A'**) ( $EQE_{20\%} = 5,5\%$ ). De même, les performances des dispositifs basés sur (**E'**) se rapprochent de celles des diodes basés sur le mCP sans toutefois dépasser ( $EQE_{20\%} = 8,2\%$ ).

La particularité de cette étude est la différence de performance observée entre les diodes basées sur les isomères (**E**) et (**E'**). Etant donné que la pureté de (**E**) et (**E'**) a été confirmée par analyse élémentaire, une pollution de l'échantillon contenant (**E**) est exclue. De plus, ces molécules ont des niveaux d'énergie (HOMO, LUMO,  $S_1$  et  $T_1$ ) similaires. Ainsi, la seule différence entre ces deux molécules est la géométrie ( $C_{2v}$  pour l'isomère "syn" (**E**) et  $C_s$  pour l'isomère "anti" (**E'**)), qui va principalement impacter les interactions intermoléculaires. Deux paramètres importants du fonctionnement du dispositif seront donc influencés :

- le transport de charges à l'intérieur de l'EML
- les transferts électroniques type Förster et Dexter qui interviennent dans le transfert d'énergie entre la matrice et le dopant.

En effet, ces phénomènes dépendent des recouvrements orbitaux intermoléculaires qui vont être différents en fonction de l'agencement spatial des orbitales et donc de la molécule. Un des moyens expérimentaux qui permettrait de confirmer cette hypothèse serait de réaliser des mesures de mobilités. Une différence notable de mobilités de charges entre ces deux isomères (**E**) et (**E'**) rendrait compte des différences dans les interactions intermoléculaires dans ces deux matériaux.

Pour conclure ces travaux ont permis de mettre au point de nouvelles matrices dérivées du DHIF méta et de les utiliser comme matrice hôte dans des diodes électrophosphorescentes. Si les performances des premières diodes étaient plus faibles que celle utilisant une matrice référence (mCP), une modification de la structure des matrices a permis d'égaliser les performances des diodes mCP. Ainsi, des diodes avec des rendements quantiques externes de 7,9% avec le FIrpic et de 15,3% avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub> ont été préparés à partir de la matrice (**E'**).

Les résultats de la dernière partie de ce chapitre viennent donc valider l'architecture D-spiro-A pour l'utilisation comme matrice. Cependant, l'utilisation de cette architecture sur la plateforme DHIF a permis de maximiser les performances des diodes et il est peu probable qu'une évolution supplémentaire de la structure des DSPA-IF-CF<sub>3</sub> puisse rendre les dispositifs plus performants. Afin de continuer d'explorer les capacités de l'architecture D-spiro-A, une série de six petites molécules a été préparée dont la particularité est d'avoir une E<sub>T</sub> élevé. Dans le chapitre suivant nous nous intéresserons à l'étude de ces composés D-spiro-A et à leur intégration dans des dispositifs électrophosphorescents.

## IV) Travaux annexes

Comme nous l'avons évoqué précédemment, ce sujet de thèse sur les DHIF méta a fait l'objet de plusieurs stages de Master 2. Un de ces stages, réalisé par Michèle Chevrier, consistait à valoriser le développement de cette architecture méta en l'appliquant à un domaine différent de celui des OLEDs et de la luminescence en général. Ainsi dans la continuité des travaux de stage du Dr. A. Yassin sur les dérivés LPP,<sup>57</sup> des dérivés indéno[2,1-*b*]fluorène substitués par des unités dicyanovinylènes ont été synthétisés. L'objectif est d'intégrer ces matériaux à des transistors à effet de champ organique (OFET) dont le constituant principal est une molécule organique facilement réductible et à forte mobilité d'électrons. Ces composés répondent donc à ces critères par deux points principaux : ce sont des molécules planes qui favorisent les interactions  $\pi$ - $\pi$  et le recouvrement orbitalaire et donc le transport de charge par hopping, ce sont des molécules très électrodéficientes du fait de la présence des deux unités dicyanovinylènes.

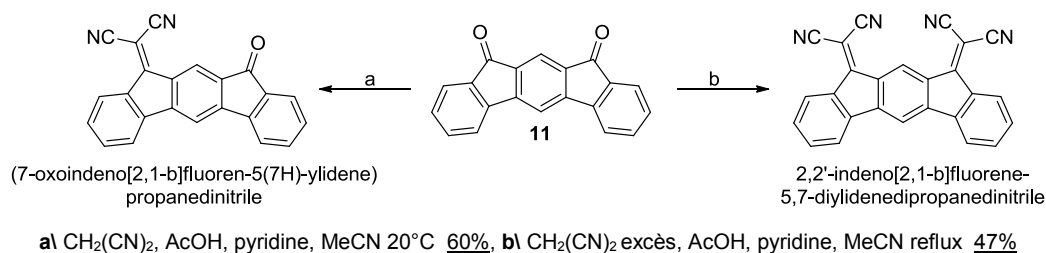


Figure 91. Synthèse des composés à groupements dicyanovinylène

Comme évoqué précédemment une synthèse de l'indéno[2,1-*b*]fluorène-5,7-dione (**11**) a été développée lors de ce stage et la synthèse des composés dicyanovinylène se fait grâce à cet intermédiaire. Du fait de la faible réactivité des fonctions cétones, deux composés ont pu être préparés, un mono substitué et un disubstitué. Ces composés ont ensuite été étudiés de manière similaire à ce qui est présenté dans les parties précédentes, ainsi le niveau de LUMO a été estimé à -3,95 eV pour le composé disubstitué, ce qui confirme le caractère électrodéficient de la molécule.

Suite à cette étude des OFETs performants ont été préparés grâce à la collaboration avec S. Bebiche, le Dr E. Jacques et le Pr T. Mohammed-Brahim de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR). Plus récemment, un autre stage a été réalisé par P. Cisneros-Perez (Université Nationale Autonome du Mexique, UNAM) sur d'autres associations indénofluorènes-dicyanovinylène, puis la thèse de J.-D. Peltier a démarré en 2014 sur un sujet OLED-OFET en collaboration avec l'IETR.

## V) Bibliographie du chapitre

- (1) Clarkson, R. G.; Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 2881.
- (2) Lupo, D.; Salbeck, J.; Hoechst A.-G., Germany . 1997, p 16 pp.
- (3) Salbeck, J.; Kreuder, W.; Hoechst Research & Technology Deutschland G.m.b.H. & Co. K.-G., Germany; Salbeck, Josef; Kreuder, Willi . 1998, p 61 pp.
- (4) Bach, U.; Graetzel, M.; Salbeck, J.; Weissoertel, F.; Lupo, D.; Hoechst A.-G., Germany . 1998, p 46 pp.
- (5) Salbeck, J.; Graetzel, M.; Hoechst A.-G., Germany . 1998, p 20 pp.
- (6) Spreitzer, H.; Salbeck, J.; Weissoertel, F.; Aventis Research and Technologies GmbH and Co. KG, Germany . 1999, p 10 pp.
- (7) Lupo, D.; Salbeck, J.; Schenk, H.; Stehlin, T.; Stern, R.; Wolf, A.; Kreuder, W.; Hoechst A.-G., Germany . 1995, p 51 pp.
- (8) Salbeck, J.; Lupo, D.; Hoechst Research and Technology Deutschland GmbH and Co. K.-G., Germany . 1998, p 68 pp.
- (9) Lupo, D.; Salbeck, J.; Hoechst A.-G., Germany . 1997, p 40 pp.
- (10) Kreuder, W.; Yu, N.; Salbeck, J.; Aventis Research and Technologies GmbH and Co. KG, Germany . 1999, p 42 pp.
- (11) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11328.
- (12) Cocherel, N.; Poriel, C.; Vignau, L.; Bergamini, J.-F. o.; Rault-Berthelot, J. l. *Org. Lett.* **2009**, 12, 452.
- (13) Poriel, C.; Barrière, F.; Thirion, D.; Rault-Berthelot, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 13304.
- (14) Thirion, D.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13646.
- (15) Thirion, D.; Poriel, C.; Barrière, F.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4794.
- (16) Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 7149.
- (17) Thirion, D.; Rault-Berthelot, J. l.; Vignau, L.; Poriel, C. *Org. Lett.* **2011**, 13, 4418.
- (18) Yersin, H.; Finkenzeller, W. J. In *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008, p 1.
- (19) Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, 47, 11703.
- (20) Kowada, T.; Kuwabara, T.; Ohe, K. *J. Org. Chem* **2010**, 75, 906.
- (21) Kowada, T.; Yamaguchi, S.; Ohe, K. *Org. Lett.* **2009**, 12, 296.
- (22) Chen, L. S.; Chen, G. J.; Tamborski, C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 283.
- (23) Wutz, P. G. M.; Greene, T. W. *Greene's protective groups in organic synthesis*, 2007.
- (24) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Slawin, A. M. Z. *Org. Lett.* **2008**, 10, 373.
- (25) Shin, H. N.; Kim, C. S.; Cho, Y. J.; Kwon, H. J.; Kim, B. O.; Kim, S. M.; Yoon, S. S.; Dow Advanced Display Materials, Ltd., S. Korea . 2010, p 43pp.
- (26) Chardonnens, L.; Ritter, R. *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 393.
- (27) Chardonnens, L.; Rody, J. *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 1328.
- (28) Chardonnens, L.; Haeger, J. *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 843.
- (29) Tilly, D.; Samanta, S. S.; Castanet, A.-S.; De, A.; Mortier, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 174.
- (30) Demeter, A.; Timári, G.; Kotschy, A.; Bérces, T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5219.
- (31) Mohr, P. J.; Taylor, B. N.; Newell, D. B. *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*: 2010, 2012.
- (32) Horhant, D.; Liang, J.-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2005**, 8, 257.
- (33) Atkins, P.; Paula, J. d. *"Chapter 13". Physical Chemistry*, 2010.
- (34) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D. *J. Org. Chem* **2012**, 121219073730008.
- (35) Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 265.
- (36) Pudzich, R.; T, F.-L.; Salbeck, J. *Emissive Materials - Nanomaterials*, 2008; Vol. 199.
- (37) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C. *J. Mat. Chem. C* **2014**, 2, 4156.



- (38) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10055.
- (39) Tao, Y.; Yang, C.; Qin, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943.
- (40) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.
- (41) Cölle, M.; Gärditz, C. *J. Lumin.* **2004**, *110*, 200.
- (42) Valeur, B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*; de boeck, 2004.
- (43) Le Fave, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 4148.
- (44) Chen, H.-F.; Wang, T.-C.; Lin, S.-W.; Hung, W.-Y.; Dai, H.-C.; Chiu, H.-C.; Wong, K.-T.; Ho, M.-H.; Cho, T.-Y.; Chen, C.-W.; Lee, C.-C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15620.
- (45) Jin, Y.-M.; Wang, C.-C.; Xue, L.-S.; Li, T.-Y.; Zhang, S.; Liu, X.; Liang, X.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *765*, 39.
- (46) Spectral Database for Organic Compounds SDBS: [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- (47) Méhes, G.; Nomura, H.; Zhang, Q.; Nakagawa, T.; Adachi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11311.
- (48) Nakagawa, T.; Ku, S.-Y.; Wong, K.-T.; Adachi, C. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48*, 9580.
- (49) Nasu, K.; Nakagawa, T.; Nomura, H.; Lin, C.-J.; Cheng, C.-H.; Tseng, M.-R.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2013**, *49*, 10385.
- (50) Lippert, E. *Zeitschrift für Naturforschung* **1955**, *10*, 541.
- (51) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koiz, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465.
- (52) Ooshika, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 594.
- (53) Chi-Jen, L.; Heh-Lung, H.; Mei-Rung, T.; Cheng, C.-H. *J. Display Tech.* **2009**, *5*, 236.
- (54) Beckmann, P. A.; Rosenberg, J.; Nordstrom, K.; Mallory, C. W.; Mallory, F. B. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3947.
- (55) Wang, X.; Mallory, F. B.; Mallory, C. W.; Beckmann, P. A.; Rheingold, A. L.; Francl, M. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3954.
- (56) Jeannin, O.; Fourmigué, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2994.
- (57) Jacques, E.; Romain, M.; Yassin, A.; Bebiche, S.; Harnois, M.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 3292.



## Chapitre 3:

Dérivés d'architecture  $2\pi$ -1spiro

<b>I) Synthèse des molécules 2<math>\pi</math>-1spiro ambipolaires</b>	<b>197</b>
A) Synthèse des dérivés TXO <sub>2</sub>	198
B) Synthèse des dérivés DAF	200
C) Synthèse des dérivés DSO <sub>2</sub> F	203
<b>II) Etude des propriétés des molécules 2<math>\pi</math>-1spiro</b>	<b>206</b>
A) Spectroscopie d'absorption	206
B) Spectroscopie d'émission	210
C) Solvatochromisme	216
D) Etude des propriétés électrochimiques	220
E) Structures cristallographiques	223
F) Analyses thermiques	227
<b>III) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs</b>	<b>229</b>
<b>IV) Bibliographie du chapitre</b>	<b>236</b>

Dans le chapitre précédent, nous avons mis au point des matrices hôtes d'architecture 3 $\pi$ -1spiro basées sur des DSF-IF issus du *m*-terphényle. Une des conclusions est que l'architecture donneur-spiro-accepteur est plus adaptée pour l'obtention de PhOLED performantes aux dépens des propriétés de luminescence. Afin de réaliser une étude plus poussée de cette structure D-spiro-A, quelques modifications sont apparues nécessaires. Il est en effet plus judicieux de s'orienter vers une architecture plus simple, tout d'abord pour faciliter l'accès aux molécules mais également pour élargir le panel des groupements utilisables. Comme nous l'avons vu précédemment (voir Chapitre 2/III), apporter un caractère donneur ou accepteur à l'unité DHIF sans diminuer l' $E_T$  est très difficile. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc à des composés d'architecture D-spiro-A et d'architecture 2 $\pi$ -1spiro. C'est-à-dire que la structure est constituée de deux systèmes  $\pi$ , un riche en électrons et un électrodéficient, reliés par un seul pont spiro. N'ayant plus la contrainte de l'utilisation du DHIF, il sera possible d'envisager des composés avec des fonctionnalités supplémentaires. Le but de cette étude sera de tester plusieurs combinaisons de groupements donneurs et accepteurs de force différentes (figure 1).

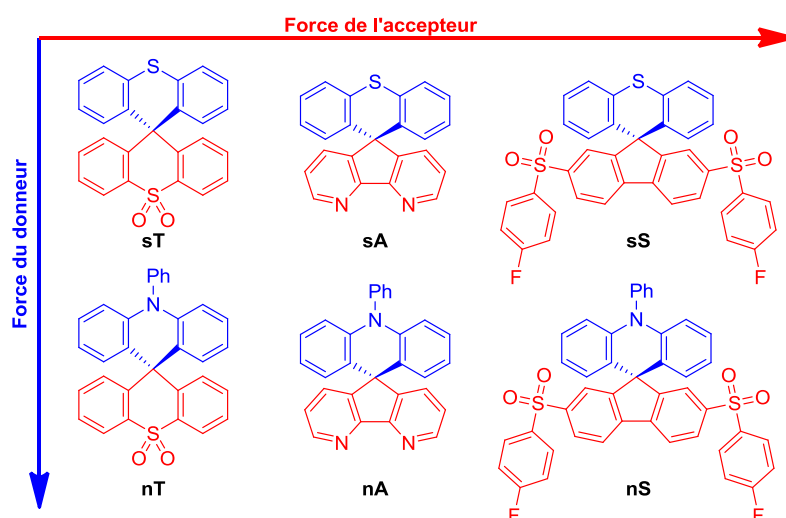


Figure 1. Composés bipolaires d'architecture 2 $\pi$ -1spiro étudiés dans ce chapitre

La seule caractéristique à laquelle doivent répondre ces groupements est d'avoir un haut  $E_T$  afin de pouvoir être utilisés comme matrice pour le FLrpic ( $E_T = 2,64$  eV). Un objectif secondaire est d'utiliser des groupements peu présents dans la littérature. Ainsi nous pouvons retenir trois groupements que nous avons vus précédemment : le thioxanthène (TX), la phényl-acridine (PA) et le thioxanthène-dioxyde (TXO<sub>2</sub>). Le TX est un groupement faiblement donneur dont l'unité de base est le benzène, il conservera donc un haut  $E_T$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la PA est plus riche en électrons que le TX, et



5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole) comme transporteur d'électrons. Ces matrices conduisent à des PhOLEDs qui atteignent 10% d'EQE pour **SiBS-TPA** et 7% pour **SiBS-Cz**. Il existe également d'autres exemples de molécules ayant une structure D-spiro-A utilisées dans des PhOLED vertes ou rouges.<sup>6,9,10</sup> On peut donc voir que seulement 3 exemples existent dans la littérature, ce qui est très peu aux vues de l'abondance des travaux sur les PhOLEDs. De plus, nos travaux se différencient de ceux-ci par l'utilisation de groupements accepteurs différents et par le changement du caractère bipolaire des molécules, avec notamment l'utilisation de donneurs faible (TX) et d'accepteurs forts (DAF, DSO<sub>2</sub>F).

## I) Synthèse des molécules 2π-1spiro ambipolaires

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, un des intérêts de travailler sur la plateforme 2π-1spiro est d'avoir facilement accès à une grande variété de molécules. Les synthèses de ces composés sont courtes et reposent sur des intermédiaires communs, afin de maximiser le nombre de molécules potentiellement synthétisables (schéma 1).

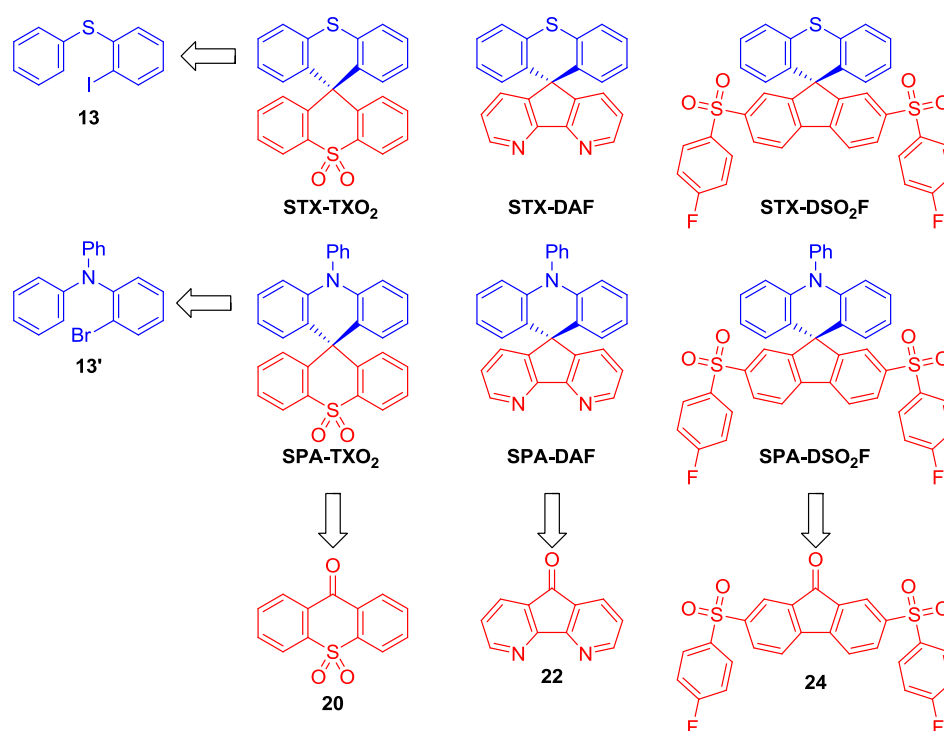


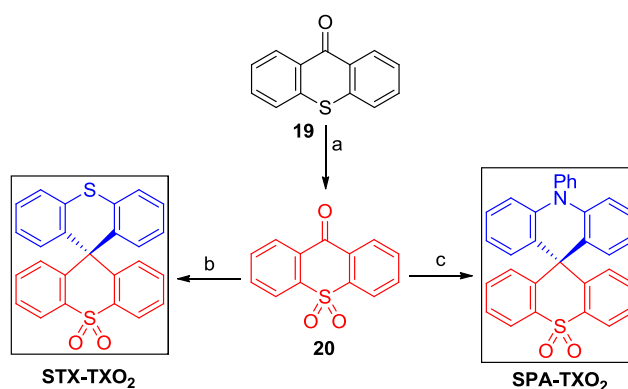
Schéma 1. Schéma de rétrosynthèse des dérivés 2π-1spiro

Ainsi, toutes ces molécules ont été synthétisées en une approche "one-pot" dans laquelle un organo-lithien est ajouté sur une cétone et l'intermédiaire alcool formé subit une cyclisation intramoléculaire. Les précurseurs des organolithiens (**13**) et (**13'**) seront utilisés

pour former les dérivés TX et PA respectivement. Les cétones (**20**), (**22**), et (**24**) seront utilisées pour la synthèse des dérivés de TXO<sub>2</sub>, DAF, et DSO<sub>2</sub>F respectivement.

### A) Synthèse des dérivés TXO<sub>2</sub>

Pour ces composés contenant un groupement accepteur TXO<sub>2</sub>, il faut tout d'abord synthétiser la cétone correspondante **20**.<sup>11</sup> En fonction des réactifs utilisés, il est possible de former un dérivé spiro soufré **STX-TXO<sub>2</sub>** ou azoté **SPA-TXO<sub>2</sub>** (schéma 2).



a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AcOH, reflux 86%, b) (2-iodophényl)(phényl)sulfane, nBuLi, THF -80°C à 20°C puis HCl, AcOH reflux 88%, c) 2-bromo-N,N-diphénylaniline, nBuLi, THF -80°C à 20°C puis HCl, AcOH reflux 78%.

Schéma 2. Synthèse des composés TXO<sub>2</sub>

L'oxydation de la thioxanthén-9-one (**19**) est réalisée à reflux dans l'acide acétique en présence de peroxyde d'hydrogène.<sup>11</sup> Après retour à température ambiante, la sulfone **20** est récupérée directement du milieu réactionnel sous forme d'aiguilles jaunes avec un rendement de 86%. Les composés spiro sont ensuite obtenus par addition sur la cétone (**20**) d'un organolithien : le 2-(phénylsulfanyl)phényl lithium pour **STX-TXO<sub>2</sub>** ou le 2-(diphénylamino)phényl lithium pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**. Après évaporation des solvants, les intermédiaires thioxanthénol sont ensuite cyclisés dans l'acide acétique en présence d'acide chlorhydrique. Le composé soufré spiro(thioxanthène)-thioxanthène-dioxyde **STX-TXO<sub>2</sub>** est isolé avec un rendement de 88%, et le composé azoté spiro(phénylacridine)-thioxanthène-dioxyde **SPA-TXO<sub>2</sub>** est isolé avec un rendement de 78%. Ces composés ont ensuite été étudiés par RMN dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme toutes les autres molécules de ce chapitre.

En spectroscopie de RMN, le déplacement chimique du signal correspondant à un atome est lié au champ magnétique total ressenti par cet élément. Ce champ est composé du champ magnétique généré par l'appareil ainsi que des champs magnétiques induits par la présence et la circulation des électrons. Ainsi, lorsque qu'un atome est à proximité d'un



élément électrodéficient (Cl / F), le déplacement chimique associé à cet atome augmente. A l'inverse lorsque qu'il est proche d'un élément électropositif (métaux de transition), le déplacement chimique diminue, du fait de la grande population électronique, de nombreux champs induits s'opposent à celui de l'appareil et donc le champ ressenti est moindre.

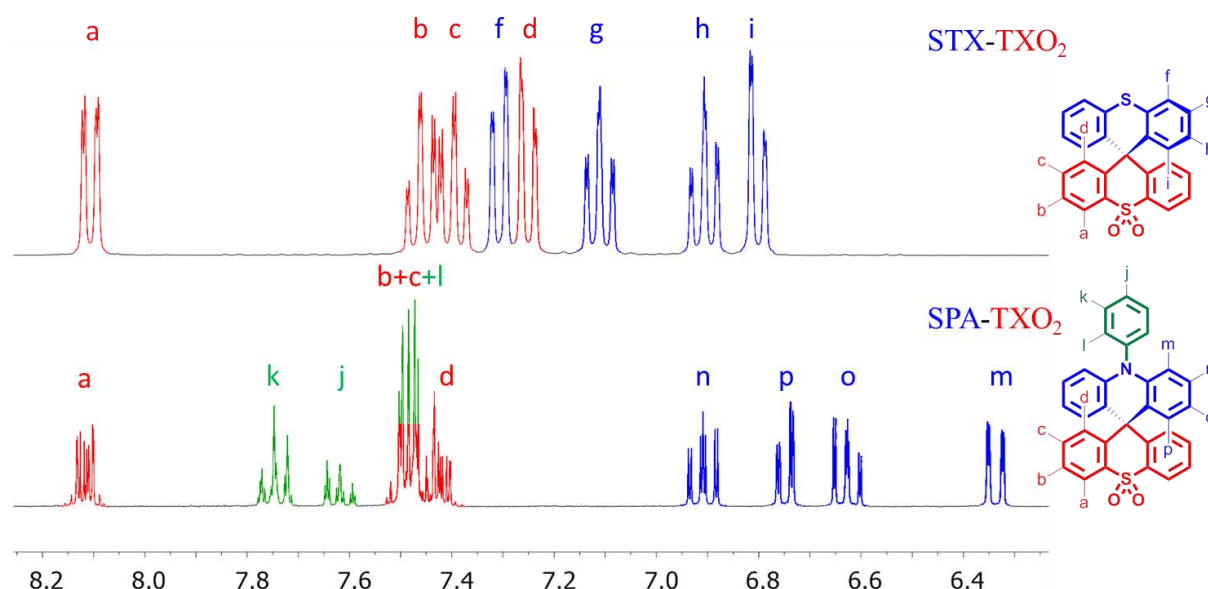


Figure 3. Spectres RMN <sup>1</sup>H du STX-TXO<sub>2</sub> et du SPA-TXO<sub>2</sub> dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

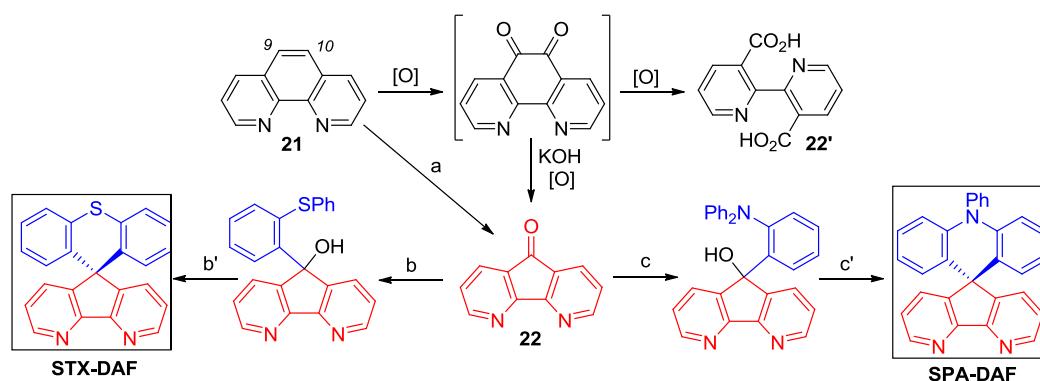
Dans ces molécules, il est possible de faire la même analyse, décrite dans le paragraphe précédent, et dire si les systèmes  $\pi$  en présence sont riches ou pauvres en électrons. Tous les protons des molécules de ce chapitre sont substitués sur un carbone hybridé  $sp^2$  inclus dans un système aromatique. Leurs déplacements chimiques associés devraient donc être presque identiques, pourtant le spectre RMN s'étend sur presque 2 ppm. En se basant sur le déplacement chimique du benzène (7,35 ppm dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), il est possible de séparer le spectre en trois zones, une "zone déblindée" ( $\delta > 7,35$  ppm), une "zone neutre" ( $\delta \sim 7,35$  ppm) et une "zone blindée" ( $\delta < 7,35$  ppm). D'une manière générale pour les deux molécules **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>**, on observe que les signaux des protons de l'unité TXO<sub>2</sub> ("a-d", rouge, figure 3) sont plutôt dans la "zone neutre", à l'exception du signal "a" qui est déblindé par rapport aux autres du fait de la fonction sulfone électroattractrice. Les signaux des protons de l'unité TX "f-i" et ceux du groupement acridine "m-p" sont dans la "zone blindée", du fait du caractère donneur de ces groupements. On remarque également que les signaux de l'acridine sont plus blindés que ceux du TX, à cause de l'enrichissement en électrons provoqué par l'amine. Ces caractéristiques nous renseignent donc sur l'enrichissement de ces systèmes, à savoir faiblement attracteur pour le TXO<sub>2</sub>, faiblement donneur pour le TX et fortement donneur pour l'acridine.

Par comparaison avec les signaux de la triphénylamine (entre 7,23 ppm et 6,97 ppm)<sup>12</sup>, on observe que ceux de l'unité phényle "j-l" sont déblindés et ceux de l'acridine "m-p" sont blindés. L'unité acridine est donc riche en électron, et l'unité phényle est plutôt neutre. Cela semble indiquer que le doublet de l'azote, responsable du caractère donneur des amines est conjugué avec le fragment acridine et que l'unité phényle n'est pas conjuguée avec ce système.

Comme les autres composés d'architecture spiro, ces composés n'ont pas de point de fusion mais une dégradation est observée vers 260°C pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et 308-310°C pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**. Ce sont des composés plus polaires que les dérivés précédents (*R<sub>f</sub>* ~ 0,5 / 25% AcOEt : 75% Pentane), et ceci principalement à cause de la fonction sulfone. Enfin l'affinité avec les solvants est là encore similaire à celles des composés des chapitres précédents (solvants chlorés, THF), avec des solubilités qui peuvent atteindre 15-20 (THF).

## B) Synthèse des dérivés DAF

Pour la série DAF, la synthèse sera similaire à celle vue précédemment, avec dans un premier temps la préparation de la diazafluorénone (**22**)<sup>13</sup> suivie de la synthèse des composés spiro : le **STX-DAF** et le **SPA-DAF**.



a) KMnO<sub>4</sub>, KOH, H<sub>2</sub>O reflux 33%, b) (2-iodophényl)(phényl)sulfane, nBuLi, THF -80°C à 20°C, b') MsOH, ODCB reflux 39% (pour les deux étapes b et b'), c) 2-bromo-N,N-diphénylaniline, nBuLi, THF -80°C à 20°C. c') MsOH, ODCB reflux 47% (pour les deux étapes c et c').

Schéma 3. Synthèse des composés DAF

La synthèse de la diazafluorénone (**22**) se fait par oxydation et contraction de cycle de la phénanthroline (**21**) (schéma 3). La réaction est réalisée dans l'eau à reflux en présence de permanganate de potassium et d'hydroxyde de potassium. La phénanthroline est d'abord oxydée en dicétone en position 9 et 10 par 2 équivalents d'oxydant, puis deux réactions se produisent simultanément :

- une coupure oxydante pour former la bipyridine diacide carboxylique (**22'**)
- une contraction de cycle qui conduira à la formation de la diazafluorénone (**22**).

La réaction de coupure oxydante étant la plus favorisée, le rendement de réaction de formation de (**22**) n'est que de 33%. Cependant la non solubilité du produit désiré dans l'eau, rend son isolation aisé. De plus, le fait que cette réaction peut être faite sur une grande échelle (50 g de monohydrate de phénanthroline pour 15 g de 4,5 diazafluorénone) compense le mauvais rendement et ainsi une grande quantité de diazafluorénone **22** peut être produite. De plus le prix actuel de la 4,5 diazafluorénone (>130 €/g) rend sa synthèse nécessaire à la vue de la quantité nécessaire pour nos travaux.

L'addition des lithiens sur la cétone a été réalisée en suivant la même procédure expérimentale, mais lorsque les intermédiaires alcools ont été dissouts dans l'acide acétique en présence d'acide chlorhydrique, aucune réaction ne s'est produite. La même réaction a été réalisée dans l'acide propionique afin d'augmenter la température du reflux à 140°C mais n'a conduit à aucune cyclisation.

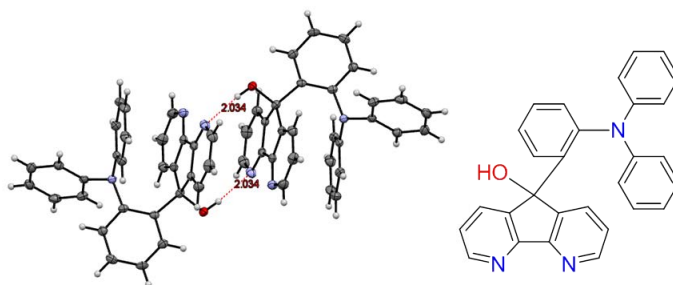


Figure 4. Structure cristallographique et dessin de l'intermédiaire alcool du SPA-DAF représenté en ellipsoïde (50% de probabilité)

Des monocristaux de l'intermédiaire triphénylamine-diazafluorénol ont été obtenus et analysé par diffraction des RX (figure 4). Cette analyse montre bien la structure non cyclisée de la molécule ainsi que la présence de liaisons azote-hydrogène entre deux molécules (avec l'hydrogène de la fonction alcool). Bien que ces analyses n'apportent pas d'information supplémentaire, le fait que le fragment DAF fasse des liaisons hydrogène nous informe sur la réactivité du groupement DAF. En effet, plutôt que de catalyser la formation du carbocation, l'acide en solution est peut-être susceptible de protoner le DAF. Ce qui désactiverait encore plus le système  $\pi$ , rendant ainsi la formation du carbocation encore plus difficile.

A la vue de ces conclusions, des conditions de cyclisation plus drastiques ont été utilisées, le composé est alors dissout dans le 1,2-dichlorobenzène chauffé à reflux (180°C) puis 3 équivalents d'acide méthane sulfonique sont ajoutés. La durée de la réaction est réduite

à 30 minutes afin de limiter la dégradation des molécules et, dans ces conditions, il est possible d'isoler les composés cyclisés avec des rendements de 39% pour **STX-DAF** et 47% pour **SPA-DAF**.

En spectroscopie de RMN, des effets similaires à ceux des dérivés TXO<sub>2</sub> sont observés, à savoir que les signaux "a-c" du groupement DAF sont plus déblindé que ceux des unités TX (figure 5). Néanmoins, le remplacement du TXO<sub>2</sub> par le DAF, change quelques paramètres. En effet, comme pour l'acridine il y a des effets mésomères dans le DAF, ainsi les protons en *ortho* et *para* de l'azote "a" et "c" sont particulièrement déblindés alors que ce n'est pas le cas pour celui en *méta* de l'azote "b".

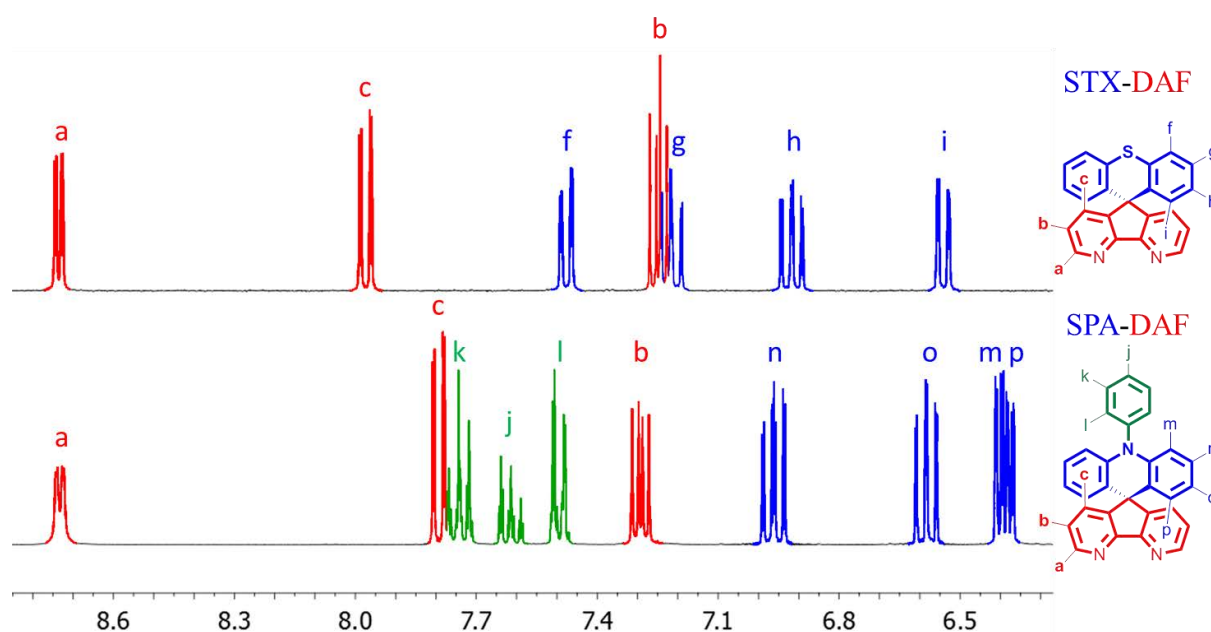


Figure 5. Spectres RMN <sup>1</sup>H du STX-DAF et du SPA-DAF dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

En ce qui concerne les groupements donneurs, on note que les déplacements chimiques n'évoluent presque pas si l'on compare à **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>** (figure 5). Cependant à chaque fois le signal du proton en β du pont spiro se retrouve blindé dans **STX-DAF** et **SPA-DAF** ("i": 6,6 ppm et "p": 6,4 ppm respectivement), par rapport à ceux de **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>** ("i": 6,8 ppm et "p": 6,7 ppm respectivement, figure 5). Ce changement est lié au changement d'un cycle à 6 atomes du TXO<sub>2</sub> à un cycle à 5 atomes du DAF, ce qui centre le cône de blindage sur les protons "i" ou "p" et entraîne donc leur blindage.

Comme pour la série précédente, ces molécules n'ont pas de température de fusion et se dégradent à partir de 255°C pour **STX-DAF** et 278°C pour **SPA-DAF**. Là encore la polarité est surtout dépendante de la nature l'accepteur et ces molécules sont donc toutes les deux très polaires avec une forte affinité avec la silice (R<sub>f</sub> ~ 0,4 / 3% méthanol : 97%

dichlorométhane), ce qui rend la purification par chromatographie sur gel de silice laborieuse. Ces composés sont solubles dans les mêmes solvants que leurs analogues TXO<sub>2</sub> (solvants chlorés, THF) avec cependant une solubilité plus faible, de l'ordre des 10 mg.mL<sup>-1</sup> dans le THF.

### C) Synthèse des dérivés DSO<sub>2</sub>F

Comme pour les composés précédents, nous nous intéresserons dans un premier temps à la synthèse de la fluorénone (**24**) (schéma 8), puis à la préparation des composés spiro : le **STX-DSO<sub>2</sub>F** et le **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. Le DSO<sub>2</sub>F a été choisi comme unité électrodéficiente pour deux raisons:

- les calculs DFT montraient une basse LUMO et un haut E<sub>T</sub> pour ces dérivés.
- cette unité n'a jamais été utilisée dans la littérature dans un matériau hôte pour PhOLED

Pour le "design" d'un groupement avec ces propriétés, il fallait partir d'une unité la plus conjuguée possible ayant un E<sub>T</sub> suffisamment élevé. Le fluorène a donc été choisi et ensuite la substitution par des groupements très électroattracteurs devrait permettre l'obtention des propriétés désirées.

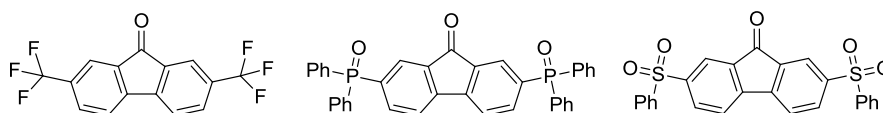
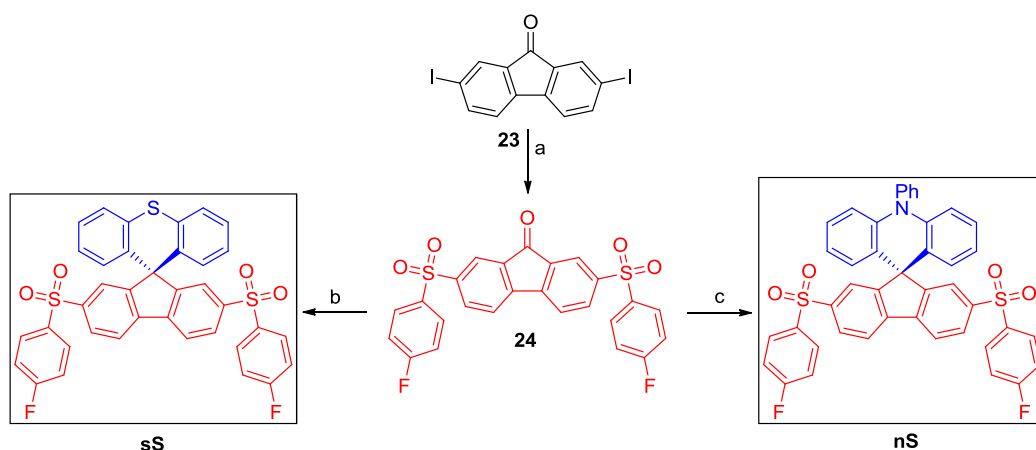


Figure 6. 9H-Fluorène-9-one électrodéficientes envisagées

Dans un premier temps c'est la substitution par des groupements trifluorométhyles qui a été choisie, cependant cette idée a dû être mise de côté à cause des difficultés à synthétiser la fluorénone correspondante (figure 6, gauche). Les possibilités restantes étaient l'introduction d'un oxyde de phosphine (-POAr<sub>2</sub>) ou d'une sulfone (-SO<sub>2</sub>Ar) (figure 6, centre et droite). Cette dernière a été choisie pour des raisons synthétiques et à cause de l'omniprésence des oxydes de phosphines dans la littérature sur les PhOLEDs. Enfin, le choix du groupement aryle (4-fluorophényl), s'est fait pour des raisons pratiques plutôt que pour ses capacités électrodéficientes. En effet, l'introduction de l'atome de fluor simplifie le spectre RMN <sup>1</sup>H et ajoute une sonde en RMN <sup>19</sup>F très utile pour les suivis de réaction.



**a** 4-fluorothiophényl,  $K_2CO_3$ , CuI, éthylène glycol, iPrOH 80°C puis mCPBA,  $CH_2Cl_2$  20°C 95%, **b** (2-iodophényl)(phényl)sulfane, nBuLi, THF -80°C à 20°C puis HCl, AcOH reflux 65%, **c** 2-bromo-N,N-diphénylaniline, nBuLi, THF -80°C à 20°C puis HCl, AcOH reflux 78%.

Schéma 8. Synthèse des composés DAF

La préparation de la fluorénone-disulfone (**24**) se fait en deux étapes successives à partir de la 2,7-diiodofluorénone (schéma 8), dont la synthèse a été réalisée par D. Thirion par iodation de la fluorénone.<sup>14</sup> On réalise dans un premier temps un couplage type Ullmann catalysé par l'iodure de cuivre (I) entre la diiodofluorénone et le 4-fluorothiophénol commercial. Les produits de la réaction sont ensuite directement oxydés par de l'acide m-chloro-perbenzoïque (mCPBA) et la disulfonylfluorénone (**24**) est isolée après chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 95%. La formation des composés spiro est identique à celle des composés TXO<sub>2</sub>, avec l'addition des lithiens sur (**24**), suivi de la cyclisation des alcools intermédiaires dans l'acide acétique. Les composés **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F** sont isolés avec de rendements de 65% et 78% respectivement. On peut remarquer que la cyclisation de ces composés se fait dans l'acide acétique, bien que l'unité DSO<sub>2</sub>F soit plus électrodéficiente que le groupement DAF (montré par les calculs DFT). La faible réactivité des DAF est donc plutôt due aux fonctions pyridines qu'au caractère électrodéficent du groupement DAF, comme nous l'avons supposé dans la partie précédente (voir I/B). Une fois isolés, ces composés ont été étudiés par spectroscopie RMN et l'attribution des signaux a pu être complétée.

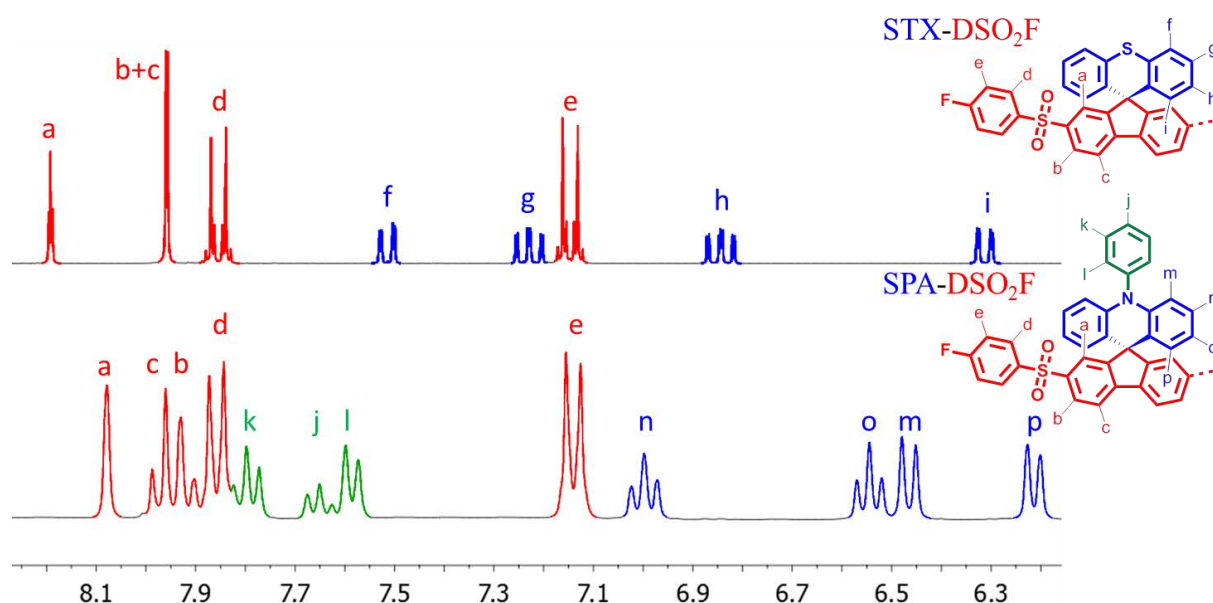


Figure 7. Spectres RMN  $^1\text{H}$ [ $^{19}\text{F}$ ] du STX- $\text{DSO}_2\text{F}$  et du SPA- $\text{DSO}_2\text{F}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Pour ces composés **STX- $\text{DSO}_2\text{F}$**  et **SPA- $\text{DSO}_2\text{F}$** , on observe toujours la tendance du blindage des signaux des groupements donneurs (TX et PA) en comparaison de ceux du groupement accepteur  $\text{DSO}_2\text{F}$  (figure 7). Faisant face à une unité fluorène, les protons "i" de **STX- $\text{DSO}_2\text{F}$**  et "p" de **SPA- $\text{DSO}_2\text{F}$**  sont plus blindés que les autres, comme pour les composés DAF (**STX-DAF** et **SPA-DAF**). Enfin on peut voir une grande différence de déplacement chimique entre les signaux des protons "d" (7,8 ppm) et "e" (7,1 ppm). En effet, la sulfone ayant un effet beaucoup plus électroattracteur que le fluor, ce qui entraîne un déblindage de "d".

Les composés  $\text{DSO}_2\text{F}$ , **STX- $\text{DSO}_2\text{F}$**  et **SPA- $\text{DSO}_2\text{F}$** , sont très stables thermiquement, étant donné qu'aucune fusion ou dégradation n'est observée en dessous de  $350^\circ\text{C}$ . Du fait de la présence des fonctions sulfones ces molécules migrent dans des éluants de polarité moyenne ( $R_f \sim 0,2$  / 100%  $\text{CHCl}_3$ ). Ils sont un peu moins solubles que les 4 molécules précédentes, avec une solubilité maximale de  $6 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans le THF.

Pour conclure, ces 6 composés ont pu être synthétisés à l'échelle du gramme afin de permettre l'étude de leurs propriétés et leur utilisation dans des PhOLEDs. La synthèse de ces composés s'est révélée particulièrement efficace et des conditions de synthèse générales ont pu être mises en place pour la préparation de composés  $2\pi$ -1spiro

## II) Etude des propriétés des molécules 2 $\pi$ -1spiro

Du fait de leur structure D-spiro-A, les propriétés de ces molécules sont similaires à celles des composés DSPA-IF-CF<sub>3</sub> **E** et **E'** du chapitre précédent. Ainsi une étude similaire des propriétés photophysiques, électrochimiques et thermiques a été réalisée en plus d'une étude du solvatochromisme

### A) Spectroscopie d'absorption

- Spectres expérimentaux

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre 2/III/B/i), les spectres d'absorption des composés D-spiro-A sont constitués de la superposition des spectres du fragment donneur et accepteur. Pour des raisons de clarté, les propriétés d'absorption seront présentées deux par deux en fonction du groupement accepteur. Il sera donc possible de différencier l'absorption du groupement accepteur qui sera commun aux deux molécules, de celle donneur qui est cette fois-ci spécifique à chaque molécule.

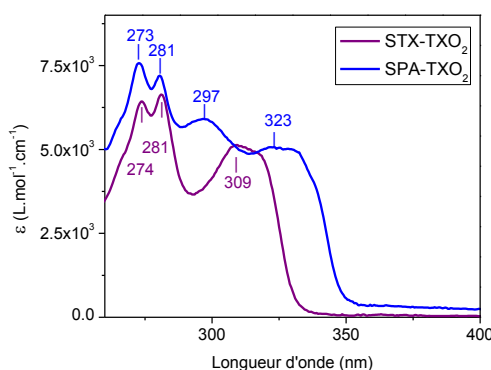


Figure 8. Spectre d'absorption UV-vis du STX-TXO<sub>2</sub> et du SPA-TXO<sub>2</sub> dans le cyclohexane

Les spectres d'absorption de **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>** sont composés de deux zones, une dans laquelle ils sont différents, entre 350 nm et 290 nm, et une seconde où ils ont la même allure avec des pics similaires, en dessous de 290 nm (figure 8). On peut donc supposer que la bande à 309 nm du spectre de **STX-TXO<sub>2</sub>** correspond à l'absorption de l'unité TX. De même, pour **SPA-TXO<sub>2</sub>** les deux bandes d'absorption à 323 nm et à 297 nm sont attribuées à la PA. Cette supposition est confirmée par le spectre d'absorption du DSPA-IF-CF<sub>3</sub> "anti" (**E'**) dans lequel l'absorption du fragment PA avait été observé entre 310 nm et 330 nm (figure 70, chapitre 2). De la même manière, il est possible de supposer que les deux bandes vers 281 nm



et 273 nm sont celles du groupement TXO<sub>2</sub>. A noter, que les coefficients d'extinction molaire des bandes ne dépassent pas les 10<sup>4</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, ce qui n'est pas surprenant étant donné que les fragments TX, PA et TXO<sub>2</sub> sont relativement petits et constitués de 2 ou 3 cycles benzéniques. Étant donné que les bandes de basses énergies sont celles des fragments donneurs (PA ou TX), on observe une grande différence dans le gap de **STX-TXO<sub>2</sub>** (3,73 eV) et celui de **SPA-TXO<sub>2</sub>** (3,54 eV).

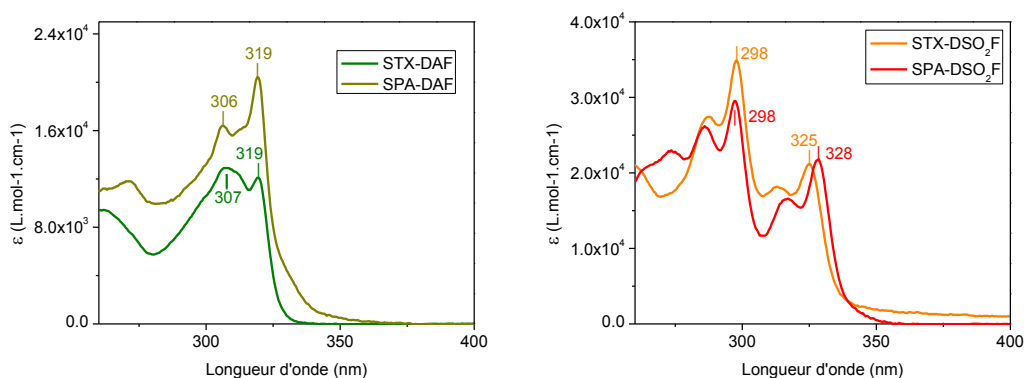


Figure 9. Spectres d'absorption UV-vis du STX-DAF et du SPA-DAF à gauche, et du STX-DSO<sub>2</sub>F et du SPA-DSO<sub>2</sub>F à droite, dans le cyclohexane

L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-vis de **STX-DAF** et **SPA-DAF** sont très similaires (figure 9). Ainsi, le spectre est composé de deux bandes vers 319 nm et 306 nm, qui sont attribuées à l'absorption de l'unité DAF. Ceci est également confirmé par la disparition des bandes de l'unité TXO<sub>2</sub> entre 270 nm et 280 nm que l'on observait dans **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>**. Le spectre d'absorption de **STX-DAF** est légèrement moins structuré que celui de **SPA-DAF** à cause de la superposition de l'absorption du TX dont le  $\lambda_{\text{max}}$  avait été estimé à 309 nm (voir paragraphe précédent). Enfin, il existe un léger décalage des spectres d'absorption de **STX-DAF** et **SPA-DAF**, le gap optique est de 3,79 eV pour **STX-DAF** et 3,77 eV pour **SPA-DAF** (tableau 1).

Pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, les spectres d'absorption sont très structurés et quasi-identiques, avec une première transition à 325 nm pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et 328 nm pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F** (figure 9). Ces spectres d'absorption sont donc attribués à l'absorption de l'unité DSO<sub>2</sub>F. Les spectres d'absorption de **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, sont constitués de deux composantes, la première entre 330 nm et 300 nm qui varient de 3 nm en fonction du donneur, et la seconde en dessous de 300 nm qui est très similaire pour les deux molécules. Du fait de ce décalage dans les hautes longueurs d'onde, le gap calculé pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** (3,67 eV) est légèrement supérieur à celui de **SPA-DSO<sub>2</sub>F** (3,65 eV) (tableau 1).

De cette étude des propriétés d'absorption des molécules 2 $\pi$ -1spiro, il est possible de tirer trois conclusions principales:

- Les spectres d'absorption sont constitués de la superposition des absorptions des deux fragments indépendants de la molécule. Dans le cas de **STX-DAF**, **SPA-DAF**, **STX-DSO<sub>2</sub>F**, et **STX-DAF** l'absorption du donneur est faible devant celle de l'accepteur.
- Pour **STX-DAF**, **SPA-DAF**, **STX-DSO<sub>2</sub>F**, et **STX-DAF**, on observe une légère différence dans les spectres d'absorption de l'unité acceptrice. Ainsi, le gap optique est légèrement plus contraint dans les dérivés de PA que dans ceux dérivés du TX.
- Les gaps optiques n'évoluent pas beaucoup, de 3,77 eV (329 nm) à 3,54 eV (350 nm), malgré les grandes différences structurales entre les molécules.

Tableau 1. Propriétés d'absorption des composés 2 $\pi$ -1spiro

	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm) [ $10^3 \cdot \epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )]	gap <sub>OPT</sub> (eV)	gap <sub>DFT</sub> (nm) / (eV)
STX-TXO <sub>2</sub>	309 (5,1); 281* (6,6); 274 (6,4)	3,73	327 / 3,79
SPA-TXO <sub>2</sub>	323(5,1); 297 (5,9); 280 (7,2); 273* (7,6)	3,54	350 / 3,54
STX-DAF	319 (12,1); 307* (12,9)	3,79	362 / 3,42
SPA-DAF	319(20,4); 306 (16,4); 271 (11,8)	3,77	391 / 3,17
STX-DSO <sub>2</sub> F	325 (21,2); 314 (18,2); 298* (34,9); 287 (27,4)	3,67	431 / 2,88
SPA-DSO <sub>2</sub> F	328 (21,7); 317 (16,6); 298* (29,5); 286 (26,2)	3,65	470 / 2,64

\* $\lambda_{\text{max}}$ .

#### • Calculs Théoriques

Les calculs DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G\*\*) conduisent à des structures d'orbitales identiques à celle des composés D-spiro-A déjà présentés (figure 10). La HOMO est localisée sur le groupement donneur: le TX pour **STX-TXO<sub>2</sub>**, **STX-DAF** et **STX-DSO<sub>2</sub>F**, et la PA pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**, **SPA-DAF** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. La LUMO est centrée sur le fragment accepteur: le TXO<sub>2</sub> pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>**, le DAF pour **STX-DAF** et **SPA-DAF**, et le DSO<sub>2</sub>F pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. La première transition calculée par TD-DFT est une transition HOMO/LUMO avec une force d'oscillateur nulle, l'énergie de cette transition varie beaucoup en fonction du caractère bipolaire de la molécule (327 nm, 362 nm, 431 nm pour **STX-TXO<sub>2</sub>**, **STX-DAF** et **STX-DSO<sub>2</sub>F** respectivement et 350 nm, 391 nm, 470 nm pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**, **SPA-DAF** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F** respectivement). Ces différences sont dues à la réduction du gap entraîné à la fois par la hausse de la HOMO induite par l'augmentation de la force du donneur, et par la baisse de la LUMO induite par l'augmentation de la force de l'accepteur.

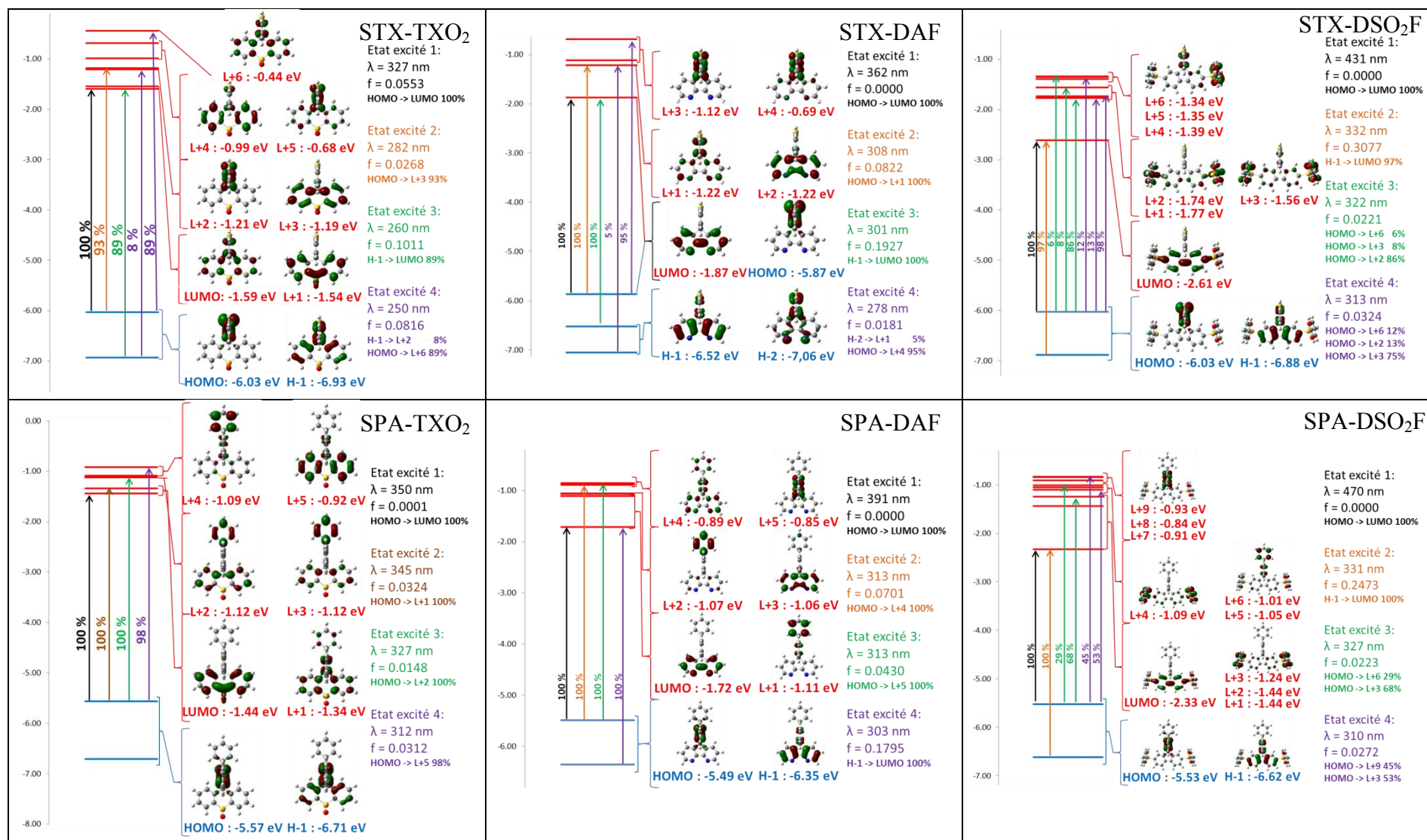


Figure 10. Diagrammes des orbitales frontières des dérivés 2 $\pi$ -Ispiro, et de leurs 4 premières transitions électroniques, calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

En marge de ce comportement général, les calculs sur le **STX-TXO<sub>2</sub>** montrent que la première transition n'a pas une force d'oscillateur nulle (Etat excité 1, figure 10). Ceci s'explique par le fait que la LUMO n'est pas exclusivement centrée sur le fragment TXO<sub>2</sub>, mais une faible portion de la densité électronique est également présente sur l'unité TX. La transition HOMO-LUMO a donc une probabilité plus élevée que celle des autres molécules 2π-1spiro, du fait que l'unité TX est impliquée dans la HOMO et la LUMO. Cette transition n'est plus considérée comme un transfert électronique à travers l'espace car il existe un recouvrement non négligeable entre la HOMO et la LUMO. Cependant, dans la partie suivante nous verrons que **STX-TXO<sub>2</sub>** présente les caractéristiques "classiques" d'une molécule D-spiro-A, avec en particulier un faible rendement quantique. Il y a une inversion par la DFT entre deux niveaux proches en énergie : la LUMO et la LUMO+1, cette dernière étant centrée exclusivement sur le TXO<sub>2</sub>. On observe là encore une légère erreur dans la modélisation de l'unité thioxanthène, comme il avait été observé pour le DSTX-IF **C** (chapitre 2/II/C/i).

Enfin, pour les dérivés DAF et DSO<sub>2</sub>F, on observe la présence de transition à forces d'oscillateur élevée. En effet, pour **STX-DAF** et **SPA-DAF**, il existe des transitions HOMO-1/LUMO avec  $f > 0.17$  (Etat excité 3 pour **STX-DAF** et état excité 4 pour **SPA-DAF**, figure 10). Des transitions similaires HOMO-1/LUMO avec  $f > 0.24$  sont également présentes dans les composés **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F** (Etats excités 2). Ces transitions correspondent à des transitions internes au fragment accepteur: le DAF pour **STX-DAF** et **SPA-DAF**, et le DSO<sub>2</sub>F pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, les deux orbitales HOMO-1 et LUMO étant centrées exclusivement sur le fragment accepteur. On peut également remarquer que ces transitions sont plus probables dans les composés DSO<sub>2</sub>F ( $f > 0,24$ ) que dans les dérivés DAF ( $f > 0,17$ ), ce qui coïncide avec les coefficients d'absorption molaire qui sont plus élevés dans le cas des dérivés DSO<sub>2</sub>F.

## **B) Spectroscopie d'émission**

Les propriétés d'émission de ces composés ont été étudiées de la même manière que pour **(F)** et **(F')** dans le chapitre précédent (voir Chapitre 2/III/B/ii). Ainsi les spectres d'émission sont enregistrés à des concentrations élevées ( $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  M) du fait des faibles rendements quantiques. Le reste des analyses (rendement quantique et phosphorescence) est effectué sur des solutions de concentration habituelles ( $\sim 10^{-5}$  M).

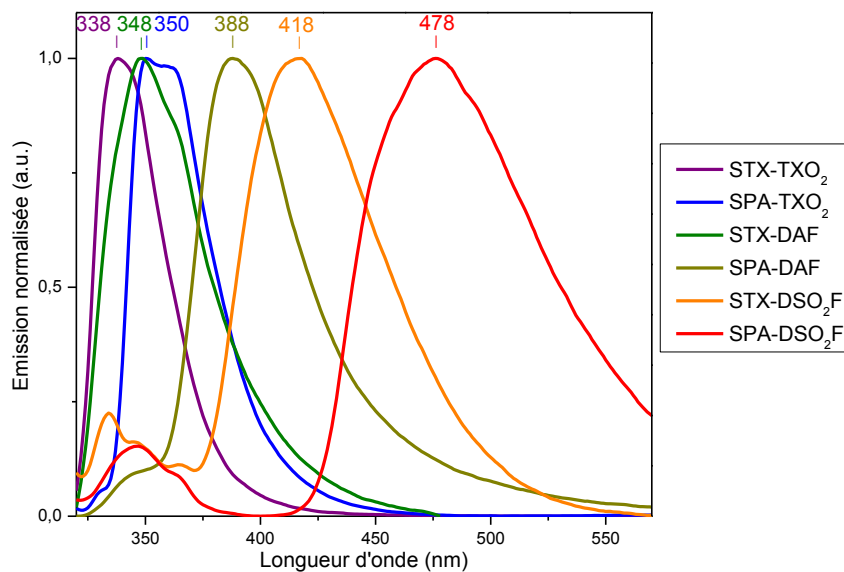


Figure 11. Spectres d'émission normalisés des composés 2 $\pi$ -1spiro, dans le cyclohexane,  $\lambda_{exc} = 300$  nm

Les spectres d'émission de ces composés 2 $\pi$ -1spiro sont déstructurés et on observe une grande différence d'émission entre les molécules (figure 11):

- Les maxima d'émission de **STX-TXO<sub>2</sub>**, **STX-DAF**, et **SPA-TXO<sub>2</sub>** sont situés dans l'UV à 338 nm, 348 nm, et 350 nm respectivement.
- Les maxima d'émission de **STX-DAF** et **STX-DSO<sub>2</sub>F** sont situés dans le violet à 388 nm et 418 nm respectivement.
- Le maximum d'émission de **SPA-DSO<sub>2</sub>F** est situé dans le bleu à 478 nm.

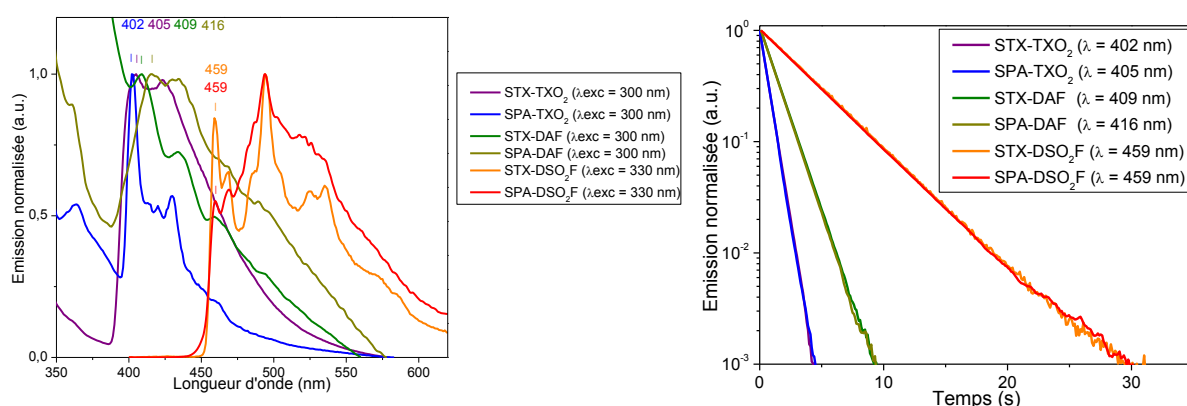
Ainsi, il y a un décalage du maximum d'émission vers les hautes longueurs d'onde, soit une contraction du gap, par augmentation de la force du donneur ou de l'accepteur.

Les rendements quantiques de fluorescence enregistrés dans des solutions de cyclohexane sont faibles pour ces molécules (entre 4,1% et 0,1%), comme ce qui avait été observé pour les composés bipolaires (**E**: 3,5%, **E'**: 0,8%). On a une bonne corrélation avec les transitions HOMO/LUMO calculées par TD-DFT (**STX-TXO<sub>2</sub>**: 327 nm, **STX-DAF**: 350 nm, **SPA-TXO<sub>2</sub>**: 362 nm, **SPA-DAF**: 391 nm **STX-DSO<sub>2</sub>F**: 431 nm **SPA-DSO<sub>2</sub>F**: 470 nm). En effet, il y a peu de différences entre la transition calculée et le maximum d'émission expérimental (de 0 nm pour **SPA-TXO<sub>2</sub>** à 14 nm pour **STX-DAF**). De plus, les faibles rendements quantiques sont en bon accord avec les faibles forces d'oscillateur calculées. Les molécules **SPA-DAF**, **STX-DSO<sub>2</sub>F**, et **SPA-DSO<sub>2</sub>F** présentent une bande d'émission entre 340 nm et 350 nm. Cette bande n'est visible dans ces molécules uniquement parce que

l'émission principale est décalée vers les hautes longueurs d'onde. Il est donc très probable que ces bandes entre 340 nm et 350 nm soient présentes dans les autres molécules **STX-TXO<sub>2</sub>**, **SPA-TXO<sub>2</sub>**, et **STX-DAF**, sans pouvoir être observée précisément. Cette seconde émission peut être attribuée à l'émission d'un des fragments (TX, PA, TXO<sub>2</sub>, DAF ou DSO<sub>2</sub>F) du fait de la faible différence d'énergie avec les bandes d'absorption de ces fragments. Cette bande correspond donc à l'émission de l'état localement excité (LE).

Pour conclure, l'émission de ces composés  $2\pi$ -1spiro correspond à la transition HOMO/LUMO calculée par DFT et correspond donc à un transfert électronique à travers l'espace, ce qui lui confère 2 caractéristiques principales:

- La probabilité de la transition calculée par DFT est faible, ce qui se traduit par un faible rendement quantique
- Cette émission dépend directement de l'écart HOMO/LUMO. La variation des groupements donneurs et accepteurs a donc une forte influence sur les longueurs d'onde d'émission. Ainsi, le renforcement du caractère bipolaire diminue l'énergie de l'émission et décale l'émission vers les hautes longueurs d'onde.



**Figure 12. Spectres d'émission normalisés des composés  $2\pi$ -1spiro en haut et déclin de luminescence en bas, à 77K, dans un mélange 1/1 méthylcyclohexane/2-méthylpentane pour STX-TXO<sub>2</sub>, SPA-TXO<sub>2</sub>, STX-DAF, et SPA-DAF, et dans le 2-méthylTHF pour (STX-DSO<sub>2</sub>F et SPA-DSO<sub>2</sub>F**

L'étude de l'émission réalisée à 77K nous a permis d'observer la phosphorescence des composés  $2\pi$ -1spiro (figure 12). Dans le cas des dérivés TXO<sub>2</sub>, on observe une première transition de phosphorescence à 405 nm ( $E_T$ : 3,06 eV) pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et 402 nm ( $E_T$ : 3,08 eV) pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**. Le temps de vie de phosphorescence est identique pour ces deux molécules à 0,64 s. Pour les dérivés DAF, on observe une première transition de phosphorescence à 409 nm ( $E_T$ : 3,03 eV) pour **STX-DAF** et 416 nm ( $E_T$ : 2,98 eV) pour **SPA-DAF**. Le temps de vie de phosphorescence est identique pour ces deux molécules à 1,3 s.

Pour les dérivés DSO<sub>2</sub>F, on observe une première transition de phosphorescence à 459 nm ( $E_T$ : 2,70 eV) pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. Le temps de vie de phosphorescence est de 4,1 s pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. Cette étude nous apporte trois principales informations:

- le niveau du  $T_1$  et la phosphorescence sont imposées par le groupement accepteur. En effet, les molécules ayant les mêmes accepteurs ont un  $E_T$  similaire ainsi qu'un temps de vie de phosphorescence identique.
- ces dérivés 2 $\pi$ -1spiro ont un  $E_T$  suffisamment élevés pour être utilisé dans des PhOLEDs à base de FIrpic, leurs  $E_T$  étant supérieurs à celui du dopant ( $E_T$  = 2,64 eV).
- dans les composés DSO<sub>2</sub>F, **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, l'ajout des fonctions sulfones en position 2 et 7 (para) du fluorène est responsable d'une baisse de l' $E_T$  de 0,25 eV par rapport au 9-H-fluorène ( $E_T$  = 2,90 eV).<sup>15</sup> Malgré cette baisse importante, ces dérivés DSO<sub>2</sub>F restent compatibles avec le FIrpic.

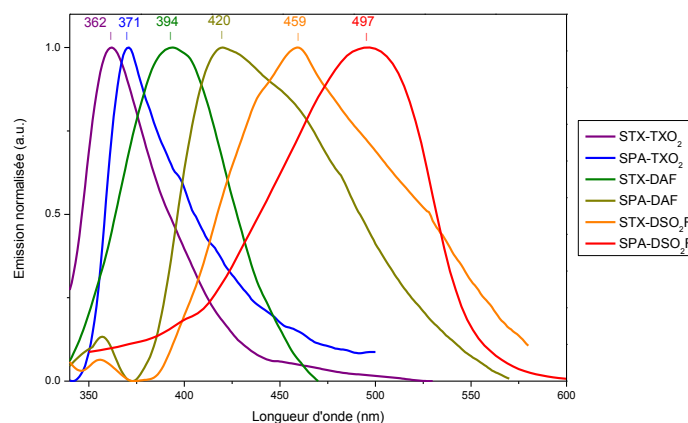


Figure 13. Spectre d'émission à l'état solide des composés 2 $\pi$ -1spiro,  $\lambda_{exc}$  = 320 nm, préparés par spin-coating d'une solution dans le THF (10 g/L pour STX-TXO<sub>2</sub>, SPA-TXO<sub>2</sub>, STX-DAF, et SPA-DAF / solution saturée pour STX-DSO<sub>2</sub>F et SPA-DSO<sub>2</sub>F)

A l'état solide, l'émission de ces composés 2 $\pi$ -1spiro évolue légèrement avec un élargissement de la bande et un décalage bathochrome par rapport aux spectres en solution (figure 13). On observe une émission centrée dans la région UV pour **STX-TXO<sub>2</sub>** (362 nm) et pour **SPA-TXO<sub>2</sub>** (371 nm), dans le violet pour **STX-DAF** (394 nm) et pour **SPA-DAF** (420nm), dans le bleu pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** (459 nm), et enfin dans le bleu-vert pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F** (497 nm). Il n'y a que de faibles variations de l'émission entre celle enregistrée en solution et celle enregistrée à l'état solide. Ces composés ne font donc pas d'interactions fortes à l'état solide qui viendrait modifier leurs propriétés.

Tableau 2. Propriétés d'émission des composés 2π-1spiro

	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{EM}$ (nm) <sup>b</sup>	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> / eV) <sup>a</sup>	$\Phi$ (%), [ $\lambda_{exc}$ (nm)] <sup>a</sup>	$E_T$ (eV)	$\Delta S-T$ (eV)	$\tau_{phos}$ (s)
STX-TXO <sub>2</sub>	338	362	2780 / 0,34	0,8 [308]	3,06 <sup>c</sup>	0,61	0,64 <sup>c</sup>
SPA-TXO <sub>2</sub>	350	371	2390 / 0,30	4,1 [323]	3,08 <sup>c</sup>	0,46	0,64 <sup>c</sup>
STX-DAF	348	394	2610 / 0,32	0,1 [319]	3,03 <sup>c</sup>	0,53	1,3 <sup>c</sup>
SPA-DAF	388	420	5570 / 0,69	0,1 [319]	2,98 <sup>c</sup>	0,22	1,3 <sup>c</sup>
STX- DSO <sub>2</sub> F	418	459	6850 / 0,84	1,2 [325]	2,70 <sup>d</sup>	0,26	4,1 <sup>d</sup>
SPA- DSO <sub>2</sub> F	476	497	9479 / 1,18	0,5 [328]	2,70 <sup>d</sup>	-0,10	4,0 <sup>d</sup>

a) dans le cyclohexane, b) en film, c) dans 1/1 méthylcyclohexane/2-méthylpentane, d) dans le 2-méthylTHF.

Enfin, un dernier paramètre mérite d'être regardé de près car il représente un des objectifs de ce chapitre, c'est l'écart d'énergie entre les niveaux S<sub>1</sub> et T<sub>1</sub> ( $\Delta S-T$ ) (tableau 2). Ce paramètre est calculé en faisant la différence d'énergie entre l'énergie de la première transition de fluorescence dans le cyclohexane (qui représente le S<sub>1</sub>) et l'énergie de la première transition de phosphorescence observée à 77K (qui représente le T<sub>1</sub>). Pour cette série de molécule on observe 3 comportements différents :

- Un  $\Delta S-T > 0,4$  eV, pour **STX-TXO<sub>2</sub>**, **SPA-TXO<sub>2</sub>**, et **STX-DAF** qui correspond donc aux molécules dont l'écart HOMO-LUMO est grand.
- Un  $0,4$  eV  $> \Delta S-T > 0,1$  eV, pour **SPA-DAF** et **STX-DSO<sub>2</sub>F** qui correspond aux molécules dont le gap est contracté. On a en effet remplacé le donneur faible TX de **STX-DAF** par un donneur fort PA dans **SPA-DAF**, et l'unité DAF modérément électrodéficiente de **STX-DAF** a été remplacée par le groupement DSO<sub>2</sub>F très électrodéficient dans **STX-DSO<sub>2</sub>F**.
- $\Delta S-T < 0$  eV, pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, il s'agit en effet de la molécule combinant le donneur le plus fort (PA) et l'accepteur le plus fort (DSO<sub>2</sub>F). Bien entendu le fait que l'on obtienne une valeur négative avec cette méthode pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F** ne signifie pas que le T<sup>1</sup> a une énergie supérieure au S<sub>1</sub>, car on ne considère pas la totalité des bandes la phosphorescence, l'E<sub>T</sub> étant calculé sur la transition de plus haute énergie. Cependant, le fait que certaines transitions de phosphorescence soient de plus hautes énergies que celles de fluorescence indique une faible différence énergétique entre ces deux états et augmente les probabilités d'interactions.

Cette étude des propriétés d'émission nous renseigne sur la validité de cette architecture D-spiro-A. En effet, l'objectif était de séparer les fragments donneurs et accepteurs pour conserver un haut E<sub>T</sub> tout en modulant la bipolarité de la molécule. Les mesures de phosphorescence nous ont confirmé que ces 6 matrices pouvaient être utilisées avec du FIrpic. De plus la mesure du  $\Delta S-T$  a confirmé la modulation de la bipolarité par



échange entre les différents fragments. Enfin, aux vues des mesures effectuées, il semble que le **SPA-DSO<sub>2</sub>F** soit une limite dans le rapport bipolarité/  $E_T$  pour le FIrpic. En effet, son  $E_T$  (2,70 eV) est très proche de celui du FIrpic (2,64 eV) et ses niveaux  $S_1$  et  $T_1$  sont très proches en énergie. Il semble donc difficile de concevoir une matrice possédant un donneur et un accepteur plus fort tout en restant compatible avec le FIrpic.

### **C) Solvatochromisme**

Cette étude des propriétés de solvatochromisme a été menée en parallèle à celles réalisées sur les composés bipolaires **E** et **E'**. Ces molécules ayant la même architecture D-spiro-A, certaines propriétés sont conservées :

- Pour les molécules de ce chapitre, la variation du solvant n'a qu'une influence très limitée sur les propriétés d'absorption. (les spectres sont présents en annexe, la longueur d'onde de la première bande d'absorption est rapportée dans le tableau 3).

- On observe une évolution du maximum d'émission en fonction de la polarité du solvant (figure 14), ce maximum étant le plus petit dans le cyclohexane et le plus élevé dans l'acétonitrile, ce qui est caractéristique d'un transfert de charges photoinduit. Cependant, pour les solvants de polarité intermédiaire (toluène, chloroforme, acétate d'éthyle), l'ordre des maxima d'émission en fonction de la polarité du solvant n'est pas toujours respecté.

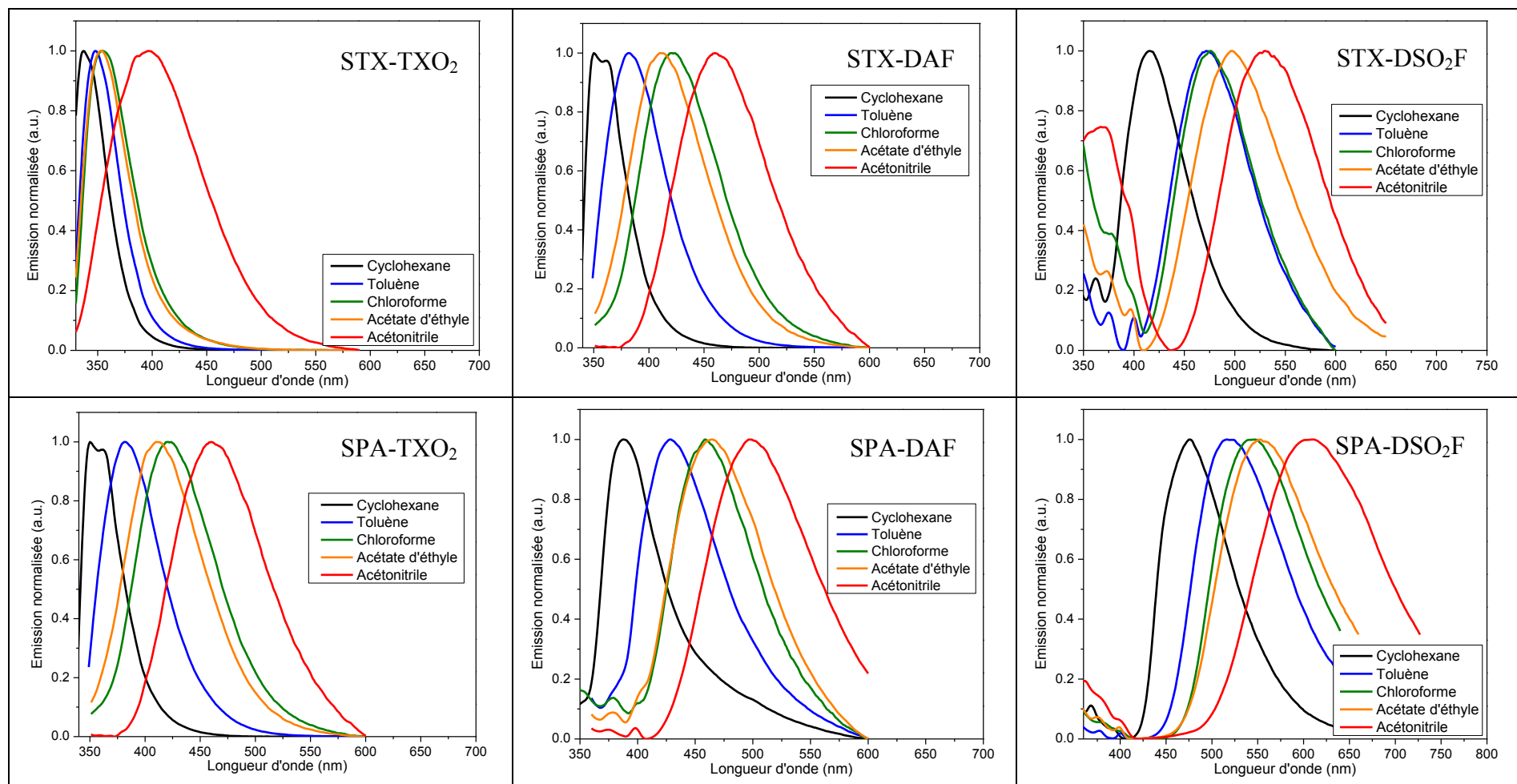


Figure 14. Spectres d'émission des dérivés 2 $\pi$ -1spiro, avec  $\lambda_{exc} = \lambda_{abs}$  (tableau 3), les maxima d'émission sont rapportés dans le tableau 3

Pour cette étude du solvatochromisme, il y a deux comportements différents :

- Une variation modeste du moment dipolaire ( $\Delta\mu < 25$  D), pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et **STX-DAF**. Dans ce cas on observe une variation limitée du maximum d'émission entre les solutions dans le cyclohexane et celles dans l'acétonitrile (58 nm pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et 83 nm **STX-DAF**).
- Une variation importante du moment dipolaire ( $\Delta\mu > 25$  D), pour **STX-DSO<sub>2</sub>F**, **SPA-TXO<sub>2</sub>**, **SPA-DAF** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. Dans ce cas la différence des maxima d'émission dans le cyclohexane et l'acétonitrile est élevée (114 nm pour **STX-DSO<sub>2</sub>F**, 110 nm pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**, 111 nm pour **SPA-DAF**, et 133 nm **SPA-DSO<sub>2</sub>F**).

Il y donc une évolution des propriétés de solvatochromisme en fonction du caractère bipolaire des molécules. Cependant il n'y a pas d'évolution claire parmi les molécules ayant un gap contracté. Ainsi, la variation de moment dipolaire la plus importante est observée pour **SPA-TXO<sub>2</sub>** ( $\Delta\mu = 32,6$  D) alors que son unité TXO<sub>2</sub> n'est que faiblement électrodéficiente.

Tableau 3. Propriétés de solvatochromisme des composés 2 $\pi$ -1spiro

	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) / $\lambda_{\text{em}}$ (nm) / $\Phi$ (%) [ $\lambda_{\text{exc}}$ (nm)]					$\Delta\mu/\mu^*$ (D)
	Cyclohexane	Toluène	Chloroforme	Acétate d'éthyle	Acétonitrile	
STX-TXO <sub>2</sub>	309 / 338 / 0,8 [309]	311 / 348 / 0,7 [309]	312 / 354 / 0,7 [312]	310 / 353 / 0,9 [309]	310 / 396 / 1,1 [310]	13,4/ 18,2
STX-DAF	319 / 358 / 0,1 [319]	322 / 391 / 0,1 [321]	322 / 398 / 0,1 [322]	320 / 395 / 0,1 [319]	320 / 441 / 0,1 [319]	14,3/ 17,4
STX-DSO <sub>2</sub> F	325 / 416 / 1,2 [325]	236 / 472 / 0,2 [326]	327 / 476 / 0,1 [326]	324 / 497 / 0,2 [324]	324 / 530 / 0,4 [324]	29,8/ 31,2
SPA-TXO <sub>2</sub>	324 / 350 / 4,1 [323]	326 / 382 / 2,3 [325]	328 / 421 / 1,2 [328]	326 / 410 / 1,7 [326]	300 / 460 / 1,4 [323]	32,6/ 40,1
SPA-DAF	319 / 388 / 0,1 [319]	321 / 429 / 0,1 [321]	323 / 440 / 0,2 [332]	320 / 465 / 0,1 [319]	321 / 499 / 0,5 [320]	29,2/ 35,4
SPA-DSO <sub>2</sub> F	329 / 475 / 0,5 [328]	329 / 516 / 0,9 [329]	330 / 544 / 1,3 [330]	327 / 533 / 0,6 [327]	327 / 608 / 0,8 [327]	29,5/ 30,9

Cette étude nous montre que l'intensité du transfert de charge photoinduit n'évolue pas de manière similaire au gap. En effet, si cela avait été le cas, la variation du moment dipolaire aurait été plus élevée dans **SPA-DSO<sub>2</sub>F** ( $\Delta\mu = 29,5$  D) que dans **SPA-TXO<sub>2</sub>** ( $\Delta\mu = 32,6$  D). Il y a donc d'autres paramètres qui viennent influencer cette mesure, comme la structure de la molécule qui peut empêcher certaines interactions. En effet, on peut supposer que dans les dérivés DSO<sub>2</sub>F **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F** la présence des fluorophényles limite les interactions solvant/fluorène et la stabilisation de la charge (la LUMO étant centrée sur le fluorène dans S<sup>0</sup>). Ainsi il n'est pas surprenant de voir que les dérivés DAF et DSO<sub>2</sub>F aient

des propriétés de solvatochromisme similaires car les dérivés DSO<sub>2</sub>F ont un gap plus contraint mais interagissent moins avec le solvant.

Pour conclure cette étude de solvatochromisme a permis de montrer que l'émission de toutes ces molécules étaient influencées par le solvant, comme pour les composés D-spiro-A précédents (**E**) et (**E'**). Cette analyse nous permet d'entrevoir des différences d'interactions intermoléculaires entre le milieu et la molécule. Ces interactions sont nécessaires au bon fonctionnement du dispositif (notamment pour la migration des charges), et peuvent influencer les performances de l'OLED.

## **D) Etude des propriétés électrochimiques**

Pour l'analyse des composés D-spiro-A, l'électrochimie apparaît comme le moyen le plus efficace pour obtenir des informations sur le gap HOMO/LUMO que les spectroscopies d'absorption et d'émission. En effet, l'absorption ne permet pas d'observer la transition HOMO/LUMO. Les mesures de fluorescence dans les solvants apolaires permettent une estimation du  $S_1$  qui ne donne qu'une valeur approximative du gap optique. La détermination des niveaux HOMO/LUMO par électrochimie semble donc la méthode la moins impactée par le comportement spécifique des molécules D-spiro-A. Ainsi, en oxydation on observe deux comportements différents en fonction de la nature du donneur (figure 15):

- Les dérivés du TX présentent une vague irréversible dont le maximum est à 1,55 V pour **STX-TXO<sub>2</sub>**, 1,60 V pour **STX-DAF**, et 1,53 V pour **STX-DSO<sub>2</sub>F**. A partir des potentiels de seuil d'oxydation mesurés à 1,42 V pour **STX-TXO<sub>2</sub>**, 1,34 V pour **STX-DAF**, et 1,42 V pour **STX-DSO<sub>2</sub>F**, la HOMO est calculée à - 5,82 eV pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et **STX-DSO<sub>2</sub>F**, et -5,74 eV pour **STX-DAF**. Le TX a donc des propriétés identiques dans les dérivés TXO<sub>2</sub> et DSO<sub>2</sub>F, mais un léger enrichissement électronique du groupement TX est observé dans le dérivé DSF **STX-DAF**.

- Les dérivés PA **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F** présentent une vague irréversible dont le maximum est mesuré à 1,60 V pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**, et 1,53 V pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. Le dérivé DAF **SPA-DAF** présente deux vagues d'oxydation réversibles dont les maxima sont à 1,11 V et 1,20 V. A partir des potentiels de seuil d'oxydation mesurés à 1,03 V pour **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, 0,95 V pour **SPA-DAF**, la HOMO est calculée à - 5,42 eV pour **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, et -5,35 eV pour **SPA-DAF**. Là encore, l'oxydation des donneurs est identique dans les dérivés TXO<sub>2</sub> et DSO<sub>2</sub>F, mais un léger enrichissement de l'unité PA est observé dans le dérivé DSF **SPA-DAF**.

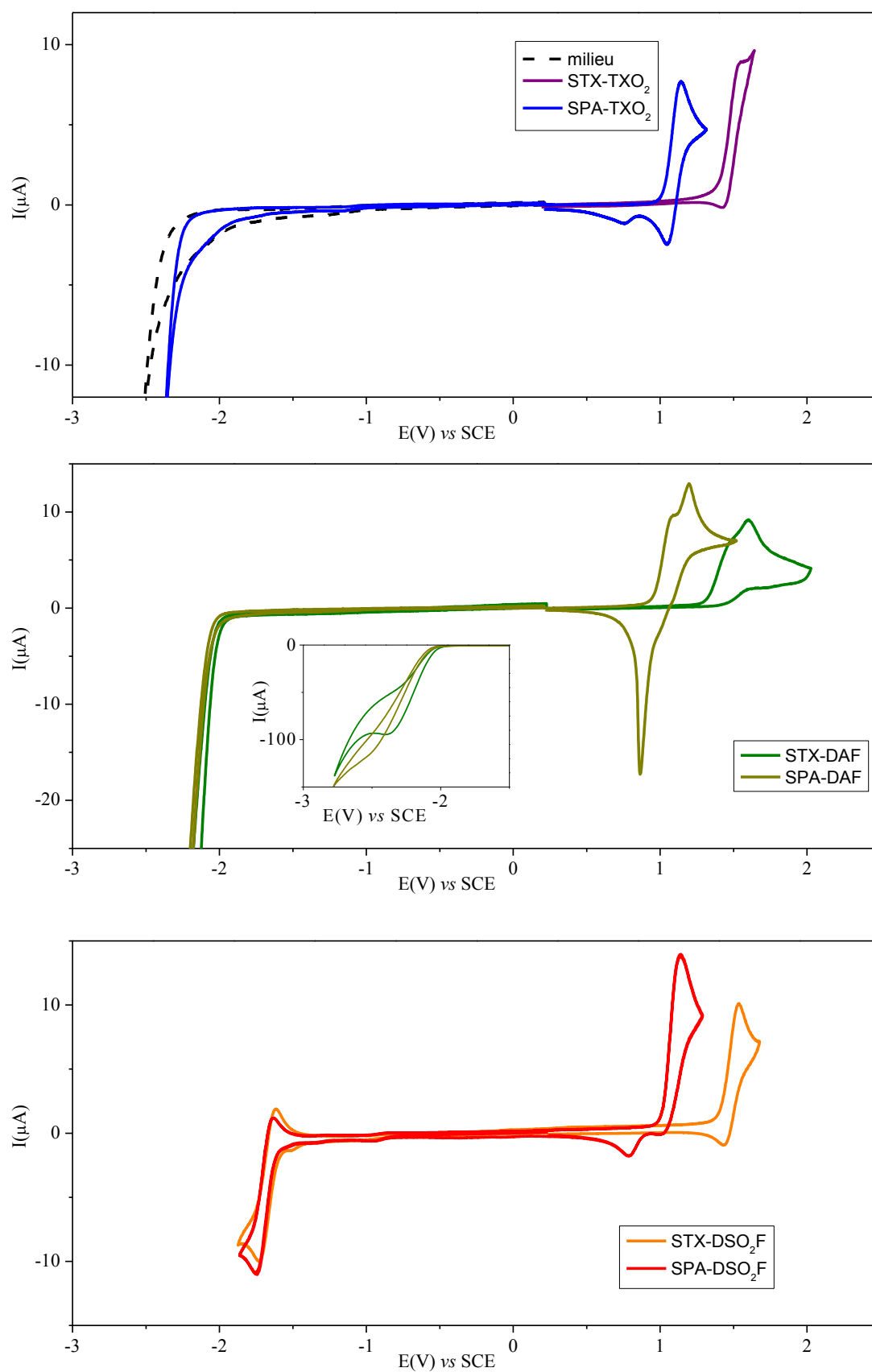


Figure 15. Voltammogrammes de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,2M) des composés  $2\pi$ -1spiro ( $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

En réduction, on observe cette fois-ci trois comportements différents en fonction de la nature de l'accepteur (figure 15):

- Les dérivés TXO<sub>2</sub> ne présentent pas de vague de réduction dans le dichlorométhane. Leurs potentiels de seuil de réduction sont mesurés à -2,40 V pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>**, le niveau de la LUMO est estimé à -2,00 eV.
- Les dérivés DAF présentent une vague de réduction irréversible dont le maximum est à -2,41 V pour **STX-DAF** et autour de -2,5 V pour **SPA-DAF**. A partir des potentiels de seuil de réduction mesurés à -2,06 V pour **STX-DAF** et à -2,09 V pour **SPA-DAF**, le niveau de la LUMO est estimé à -2,31 eV pour **STX-DAF** et à -2,34 eV pour **SPA-DAF**.
- Les dérivés DSO<sub>2</sub>F présentent une vague de réduction partiellement réversible (à 100 mV/s) dont le maximum est à -1,73 V pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et à -1,74 V pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. A partir des potentiels de seuil de réduction mesurés à -1,59 V pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, le niveau de la LUMO est estimé à -2,81 eV.

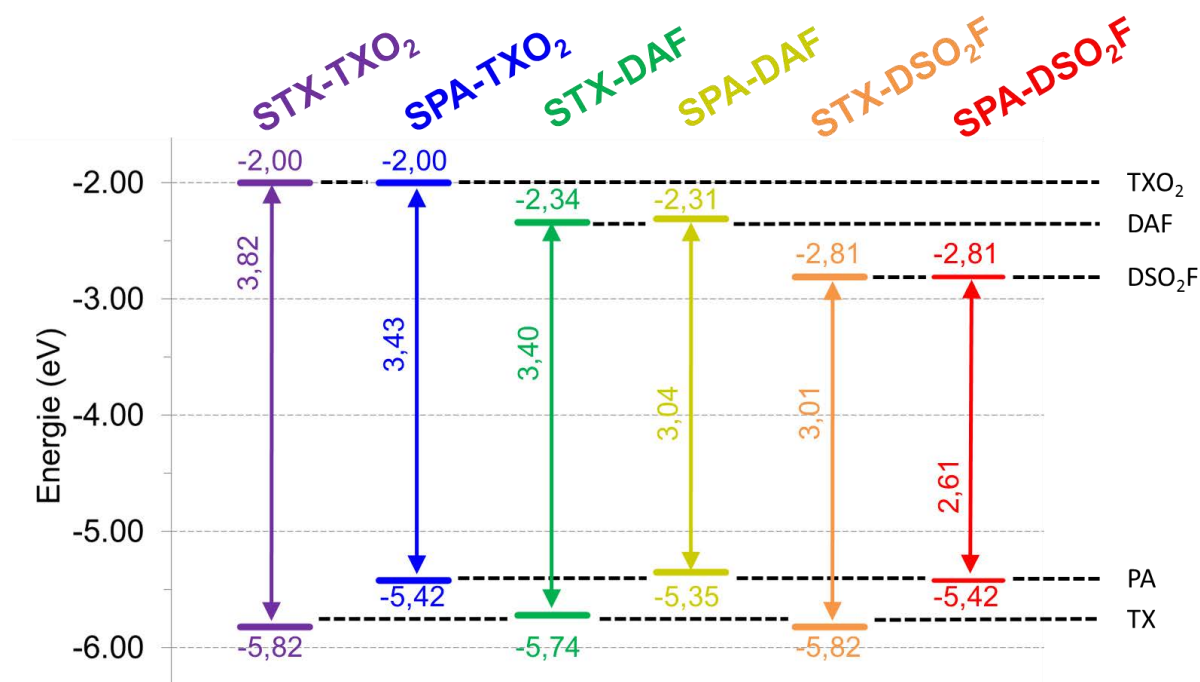


Figure 16. Représentation des niveaux d'énergie HOMO/LUMO, estimés par électrochimie, et du gap électrochimique des dérivés 2π-1spiro

Les niveaux énergétiques étant fixés par la nature des fragments, le gap électrochimique est directement lié à la force de l'accepteur et du donneur (figure 16). Ainsi le plus grand gap est observé pour **STX-TXO<sub>2</sub>** (3,82 eV) qui possède le plus faible donneur (TX) et le plus faible accepteur (TXO<sub>2</sub>). A l'inverse le gap le plus contracté est observé pour



**SPA-DSO<sub>2</sub>F** (2,61 eV) qui possède le donneur le plus fort (PA) et l'accepteur le plus fort (DSO<sub>2</sub>F).

Tableau 4. Propriétés électrochimiques des composés 2π-1spiro

	E <sub>ox</sub> (V) <sup>a</sup>	E <sub>onset-ox</sub> (V) / HOMO (eV)	E <sub>red</sub> (V)	E <sub>onset-ox</sub> (V) / LUMO (eV)	Gap <sub>elec</sub> (eV)
STX-TXO <sub>2</sub>	1,55	1,42 / -5,82	X	-2,40 / -2,00	3,82
SPA-TXO <sub>2</sub>	1,14	1,02 / -5,42	X	-2,40 / -2,00	3,43
STX-DAF	1,60	1,34 / -5,74	-2,41	-2,06 / -2,34	3,40
SPA-DAF	1,11/1,20	0,95 / -5,35	~-2,5	-2,09 / -2,31	3,04
STX-DSO <sub>2</sub> F	1,53	1,42 / -5,82	-1,73	-1,59 / -2,81	3,01
SPA-DSO <sub>2</sub> F	1,14	1,02 / -5,42	-1,74	-1,59 / -2,81	2,61

Cette étude des propriétés électroniques a permis de confirmer ce qui avait été conclu des calculs DFT (voir II/A), à savoir que la HOMO et les propriétés d'oxydation sont liées au groupement donneur, et que la LUMO et les propriétés de réduction sont liées à l'unité acceptrice. Ces résultats viennent là encore valider la combinaison des architectures 2π-1spiro et D-spiro-A, comme moyen de contrôler à la fois le gap HOMO/LUMO et l'E<sub>T</sub>. Enfin, cette étude vient confirmer le comportement particulier du **SPA-DSO<sub>2</sub>F** dont le gap électrochimique est inférieur à l'E<sub>T</sub> (S<sub>1</sub>: 2,60 eV, gap<sub>elec</sub> = 2,61 eV, E<sub>T</sub> = 2,70 eV).

## E) Structures cristallographiques

La croissance de monocristaux des dérivés de TXO<sub>2</sub> et DAF a été réalisée par diffusion gazeuse de pentane dans une solution de CDCl<sub>3</sub>. Dans ces conditions, le **STX-TXO<sub>2</sub>** cristallise dans un système triclinique (P-1) dans lequel sont présentes deux molécules de **STX-TXO<sub>2</sub>** légèrement différentes et une molécule de CDCl<sub>3</sub>. Le **SPA-TXO<sub>2</sub>** cristallise également dans un système triclinique (P-1), cependant cette fois-ci une seule molécule est présente sans solvant. Le **STX-DAF** cristallise seul dans un système orthorhombique (Pbca). Le **SPA-DAF** cristallise avec deux molécules de CDCl<sub>3</sub> dans un système monoclinique (P2<sub>1</sub>/n).

Enfin, pour les dérivés DSO<sub>2</sub>F, leur faible solubilité dans les solvants organiques a nécessité un changement des conditions de cristallisation. Ainsi des monocristaux de **STX-DSO<sub>2</sub>F** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée dans le CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dans ces conditions, le **STX-DSO<sub>2</sub>F** cristallise sous forme d'un dimère dans une structure monoclinique (P2<sub>1</sub>). Le **SPA-DSO<sub>2</sub>F** cristallise avec une molécule de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans un système monoclinique (P2<sub>1</sub>/a). Pour la représentation des structures cristallographiques, les

atomes de carbone sont représentés en gris, ceux d'azote en bleu, de soufre en jaune, d'oxygènes en rouge, de fluors en bleu ciel et les hydrogène sont omis par souci de clarté.

De ces structures cristallographiques, une nouvelle distance caractéristique est discutée: le rayon de la molécule, qui est défini comme la plus grande distance entre un carbone et le carbone du pont spiro (flèche verte, figure 17). C'est cette valeur qui intervient dans l'équation de Lippert-Mataga. Pour les dérivés TXO<sub>2</sub> et DAF cette distance est imposée par les groupements donneurs qui sont plus longs. Ainsi, pour les dérivés du TX, le rayon est mesuré à 4,36 Å pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et 4,34 Å pour **STX-DAF**. Pour les dérivés de la PA, le rayon est de 7,14 Å pour **SPA-TXO<sub>2</sub>** et 7,10 Å pour **SPA-DAF**. Dans les composés DSO<sub>2</sub>F, c'est la distance entre le carbone spiro et le carbone portant l'atome de fluor qui est la plus importante. Le rayon est mesuré à 7,61 Å pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et à 8,06 Å pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, cette différence s'explique par le fait que cette distance est très dépendante de l'orientation des fonctions sulfones.

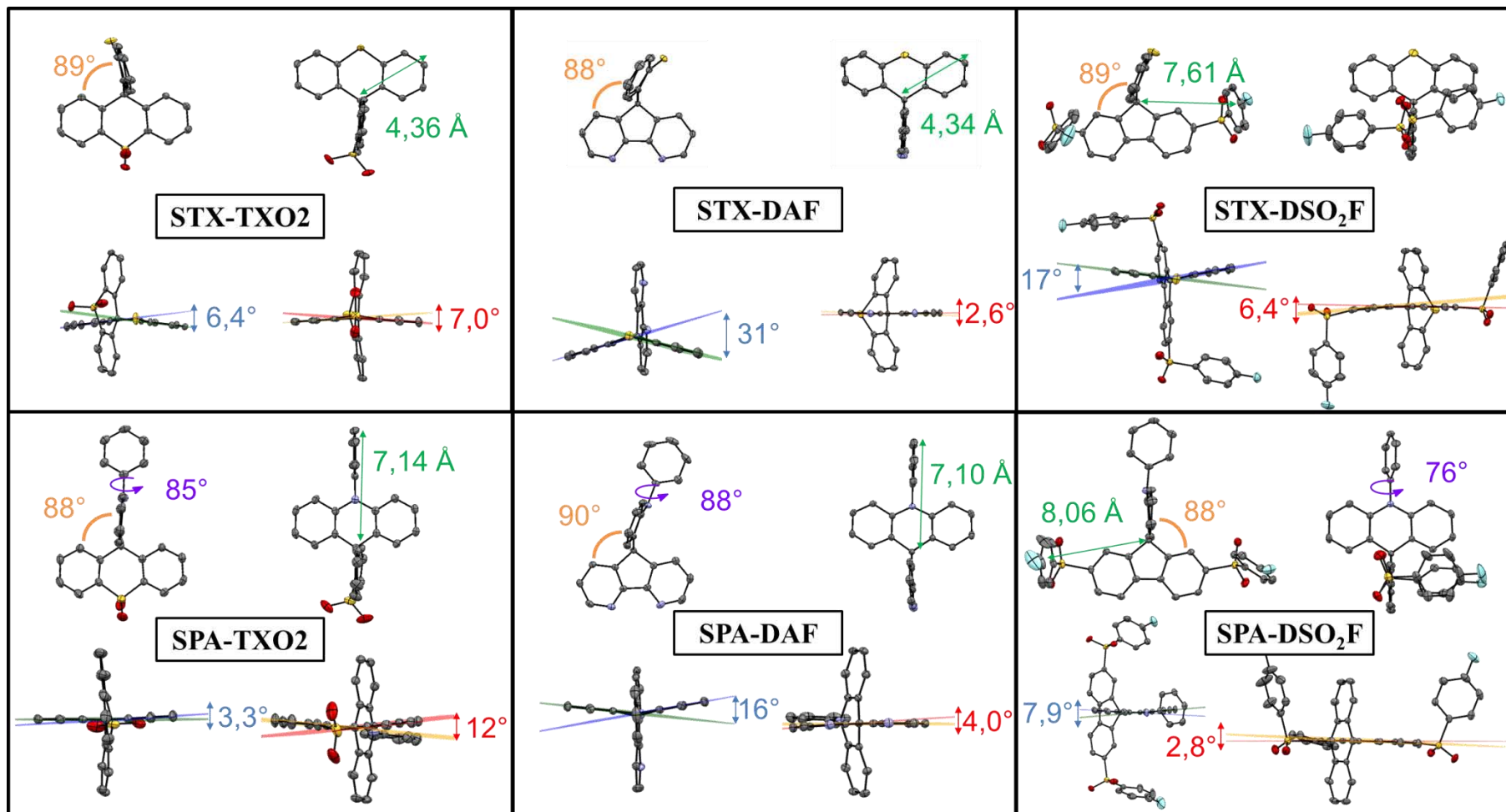


Figure 17. Structures cristallographiques des composés 2π-1spiro en ellipsoïde (50% de probabilité)

Pour chaque fragment la torsion a été mesurée, c'est-à-dire la différence angulaire entre les plans des deux cycles benzéniques du fragment (flèche bleue pour les donneurs, flèche rouge pour les accepteurs, figure 17).

Pour les unités donneurs, la torsion des unités TX ( $6,4^\circ$  pour **STX-TXO<sub>2</sub>**,  $31^\circ$  pour **STX-DAF**, et  $17^\circ$  pour **STX-DSO<sub>2</sub>F**) est deux fois plus importante que celles observée pour les PAs ( $3,3^\circ$  pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**,  $16^\circ$  pour **SPA-DAF**, et  $7,9^\circ$  pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**). Les unités PA sont donc plus rigide que les TX, elles ont moins la capacité de se déformer.

Pour les unités PA on observe un grand angle ( $76^\circ$  pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F** à  $88^\circ$  pour **SPA-DAF**) entre les plans du phényle et celui de l'acridine (flèche violette, figure 17). Ceci confirme la rupture de conjugaison qui a lieu au niveau de l'atome d'azote, les fragments phényle et acridine étant isolés l'un de l'autre.

Pour les unités acceptrices, on observe deux comportements différents :

- Une torsion modérée pour les dérivés TXO<sub>2</sub>, avec des torsions de  $7^\circ$  pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et de  $12^\circ$  pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**.
- Une torsion presque nulle pour les dérivés du fluorène (DAF et DSO<sub>2</sub>F), avec des torsions de  $2,6^\circ$  pour **STX-DAF**, de  $4,0^\circ$  pour **SPA-DAF**, de  $6,4^\circ$  pour **STX-DSO<sub>2</sub>F**, et de  $2,8^\circ$  pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. La présence d'une liaison directe entre les deux cycles benzénique empêche une trop grande déformation.

Les plans des cycles centraux des donneurs et des accepteurs sont presque orthogonaux (de  $88^\circ$  à  $90^\circ$ , orange, figure 17). Cette configuration vient confirmer la rupture de conjugaison entre les deux unités.

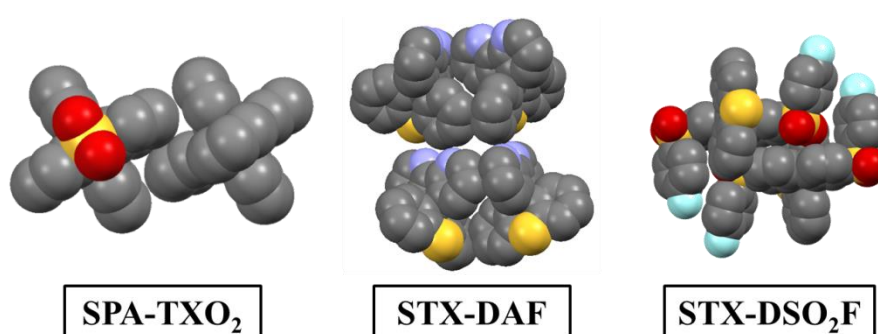


Figure 18. Représentation de l'empilement de SPA-TXO<sub>2</sub>, STX-DAF, et STX-DSO<sub>2</sub>F représentation en boules (R = rayon de Van Der Waals).

Le fait qu'il n'y ait pas de solvant dans les structures de **SPA-TXO<sub>2</sub>**, **STX-DAF**, et **STX-DSO<sub>2</sub>F** nous permet de nous intéresser à leur empilement. Dans les conditions de

cristallisation décrites précédemment, deux molécules de **SPA-TXO<sub>2</sub>** s'organisent par dimère de manière centro-symétrique créant un rapprochement entre un fragment acridine et un fragment TXO<sub>2</sub> (figure 18). Cette organisation laisse penser que ce sont des interactions dipôle-dipôle qui sont à son origine, une attraction étant possible entre un groupement électrodéficient et un groupement riche en électrons.

Contrairement aux autres réseaux étudiés, les molécules de **STX-DAF** ne s'arrangent pas par dimère et restent relativement éloignées les unes des autres. Les seuls contacts se faisant entre les hydrogènes. On peut cependant remarquer une orientation inverse à celle précédemment observée dans **SPA-TXO<sub>2</sub>**, et ici les molécules s'organisent en orientant les donneurs du même côté et les accepteurs du côté opposé (figure 18).

Pour **STX-DSO<sub>2</sub>F**, on observe la formation d'un dimère à l'état solide, les fragments DSO<sub>2</sub>F sont parallèles et espacés de 3,7 Å et les unités TX sont de part et d'autre du dimère (figure 18). La distance entre les deux molécules ne peut pas être réduite à cause de contacts C-O distants de 3,2 Å soit la somme de leurs rayons de Van der Waals (1,52 Å pour O et 1,70 Å pour C). Ces résultats viennent donc nuancer les conclusions tirées de l'étude solvatochromique dans laquelle les interactions intermoléculaires des dérivés DSO<sub>2</sub>F semblaient plus difficiles que pour les autres molécules.

## **F) Analyses thermiques**

Les propriétés thermiques ont dans ce chapitre une importance particulière, en effet la simplification de la structure par rapport aux dérivés DHIF facilite l'accès à ces molécules mais peut aussi conduire à une perte de stabilité thermique. En effet l'introduction d'hétéroatomes et la réduction de poids moléculaire peut causer l'apparition de transition de phases et réduire la stabilité du matériau.

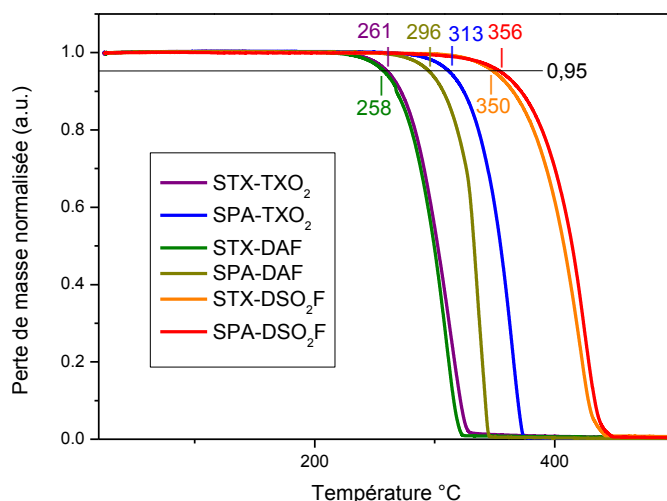


Figure 19. ATG et détermination de la Td des composés 2π-1spiro

Comme précédemment, l'analyse des thermogrammes d'ATG nous indique que la décomposition des molécules n'est pas observable et qu'une sublimation intervient avant cette décomposition (figure 19). Les températures de dégradation des matériaux (Td) ont été mesurées et on observe trois gammes:

- $T_d < 286^{\circ}\text{C}$  (TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (**F**)), la Td a été enregistrée à 261°C pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et 258°C pour **STX-DAF**. Ces matériaux ont donc une plus faible stabilité que celle du dérivé tétraphényl-DHIF (**F**).
- $286^{\circ}\text{C} < T_d < 330^{\circ}\text{C}$  (DSF-IF (**A'**)), pour les matériaux de **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-DAF** la Td est de 313°C et de 296°C respectivement, soit une valeur intermédiaire entre celles de (**F**) et du DSF-IF (**A'**).
- $T_d > 330^{\circ}\text{C}$ , la température de dégradation du matériau est de 350°C pour **STX-DSO<sub>2</sub>F** et de 356°C pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. Ces matériaux ont donc une stabilité thermique similaire à celle du DSF-IF (**A**) (Td = 359°C).

En parallèle de cette étude, les analyses de DSC (présentées en annexe) ne montrent aucune transition de phase entre la température ambiante et la Td. Ces analyses nous montrent donc que ces matériaux sont adaptés pour résister aux conditions de fonctionnement de l'OLED, malgré le changement de structure moléculaire et l'introduction d'hétéroatomes.

### III) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs

Comme précédemment, les nouvelles matrices ont été intégrés dans l'EML de dispositif non dopés, et dopés à l'Ir(ppy)<sub>3</sub> ou au Firpic. Cependant ces résultats étant récents certains dispositifs ne seront pas présentés à cause de contretemps qui ont empêché leur caractérisation.

Ainsi aucun dispositif basé sur le **STX-DSO<sub>2</sub>F** ne sera présenté, la molécule s'étant dégradée lors de la sublimation. Cette dégradation est probablement due à un problème technique ou une impureté étant donné que les propriétés thermiques de **STX-DSO<sub>2</sub>F** sont similaires à celles des autres molécules. Ces résultats datant de Juillet 2014, la synthèse d'un autre échantillon de **STX-DSO<sub>2</sub>F** n'a pas encore pu être réalisée.

De plus du fait d'un manque de reproductibilité, les dispositifs non dopés de **SPA-DSO<sub>2</sub>F** ne seront pas présentés. En effet, le spectre d'EL est différent pour les quatre diodes préparées.

- Diodes à base de STX-TXO<sub>2</sub>, SPA-TXO<sub>2</sub>, STX-DAF, et SPA-DAF

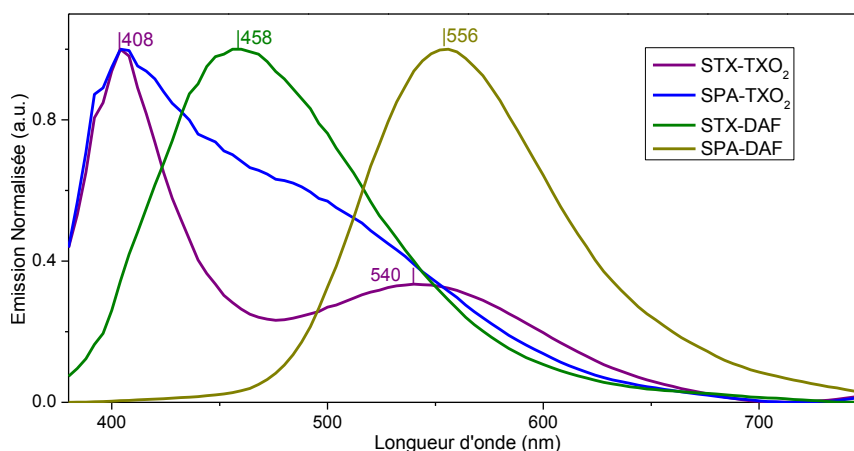


Figure 20. Spectres d'EL des dispositifs à base des composés 2π-1spiro à J = 15 mA/cm<sup>2</sup>

La figure 20 présente les spectres d'EL des diodes non dopées préparées à partir de **STX-TXO<sub>2</sub>**, **SPA-TXO<sub>2</sub>**, **STX-DAF**, et **SPA-DAF**. On peut observer deux comportements différents en fonction du gap de la molécule:

- Pour **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-TXO<sub>2</sub>**, le gap des molécules (3,82 eV et 3,43 eV resp.) est supérieur à celui du TCTA (3,42 eV, voir chapitre 1 II/B/i) ainsi on observe deux émissions: celle attribuée au TCTA et celle attribuée aux matrices.

- Pour **STX-DAF** et **SPA-DAF**, le gap des molécules (3,40 eV et 3,04 eV resp.) est inférieur à celui du TCTA et seule l'émission de la matrice est observée. Dans ce cas-ci, le niveau du  $S_1$  du TCTA étant plus élevé que celui de la matrice, on n'observe pas de transferts de la matrice vers le TCTA.

Grace à ces diodes, on peut également relier les niveaux d'énergie à la  $V_{on}$  (tableau 5). Ainsi la  $V_{on}$  la plus élevée est observé pour le dispositif utilisant le **STX-TXO<sub>2</sub>** (gap = 3,82 eV), soit la molécule avec le gap le plus étendu. La  $V_{on}$  la plus faible est mesurée pour la diode utilisant le **SPA-DAF** (gap = 3,04 eV), soit la molécule ayant le gap le plus contracté. La réduction de gap conduit donc à diminuer la tension de seuil et donc à faciliter l'injection des charges dans l'EML.

Cependant, **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **STX-DAF** ont des gaps similaires (3,43 eV et 3,40 eV resp.) et leurs dispositifs possèdent les  $V_{on}$  différentes (4,1 V et 5,8 V). Le **SPA-TXO<sub>2</sub>** est constitué d'un donneur fort (PA) et d'un accepteur faible (TXO<sub>2</sub>), et inversement pour le **STX-DAF**. On peut conclure que la présence de groupements donneurs va plus fortement influencer la tension de seuil que la présence de groupements accepteurs. En effet, l'injection est favorisée dans la diode **SPA-TXO<sub>2</sub>** (donneur fort) que dans la diode **STX-DAF** (accepteur fort) alors que ces matrices ont des gaps identiques.

Tableau 5. Grandeurs caractéristiques des dispositifs non dopés

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	$L_{max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	$L = 1^a$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	10 mA/cm <sup>2</sup>	
STX-TXO <sub>2</sub>	7,7	0,6	0,7	0,2	0,2	0,5	0,28; 0,31	130 (70)
SPA-TXO <sub>2</sub>	4,1	0,7	0,7	0,4	0,4	0,6	0,21; 0,24	200 (80)
STX-DAF	5,8	0,5	0,6	0,2	0,2	0,4	0,19; 0,23	65 (50)
SPA-DAF	3,1	5,2	4,1	3,8	2,3	1,0	0,41; 0,54	510 (50)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

Pour les dispositifs dopés avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, on observe une EL verte caractéristique du dopant et aucune autre émission (tableau 6). Une diminution des performances est observée lors de l'augmentation du taux de dopage pour toutes les matrices à cause des phénomènes d'annihilation triplet-triplet qui apparaissent à haut taux de dopage.



Tableau 6. Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Ir(ppy)<sub>3</sub>

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>	
STX-TXO <sub>2</sub> + 10%	7,7	20,1	19,6	5,7	4,6	5,6	0,32; 0,62	8 000 (100)
STX-TXO <sub>2</sub> + 20%	6,4	16,8	16,5	6,0	4,8	4,8	0,33; 0,61	6 820 (120)
SPA-TXO <sub>2</sub> + 10%	3,1	60,5	54,7	38,2	26,8	14,8	0,30; 0,63	25 400 (130)
SPA-TXO <sub>2</sub> + 20%	3,1	48,4	42,1	31,8	21,6	11,9	0,31; 0,63	27 710 (140)
STX-DAF + 10%	2,9	60,6	58,2	40,8	30,5	16,2	0,30; 0,64	31 260 (140)
STX-DAF + 20%	4,0	49,8	52,9	24,9	21,0	14,8	0,31; 0,63	29 970 (150)
SPA-DAF + 10%	2,7	45,9	42,7	32,3	22,3	12,3	0,31; 0,63	23 800 (130)
SPA-DAF + 20%	2,8	36,4	35,9	25,0	18,5	10,4	0,32; 0,63	23 200 (150)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

Les performances des diodes basées sur **STX-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-DAF** (EQE<sub>10%</sub> = 5,6% et 12,3%) sont relativement faibles et inférieures à celle enregistrées pour les dispositifs à base du DSF-IF (**A'**) (EQE<sub>10%</sub> = 13,0%). Pour **STX-TXO<sub>2</sub>**, ne possédant que des groupements faiblement donneurs et accepteurs, ces mauvais résultats ne sont pas surprenants. A l'inverse, pour **SPA-DAF**, la structure de la molécule inclus des groupements transporteurs de trous et d'électrons et des performances plus importantes étaient attendues.

Les diodes basées sur **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **STX-DAF** (EQE<sub>10%</sub> = 14,8% et 16,2%) sont plus performantes que celles du mCP (EQE<sub>10%</sub> = 14,8%), et arrivent au niveau des dispositifs utilisant la matrice (**E'**) (EQE<sub>10%</sub> = 15,3%). Ces deux molécules sont donc bien adaptées à l'utilisation comme matrice avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub>.

La diode dopée à l'Ir(ppy)<sub>3</sub> la plus performante de ces travaux est la diode basée sur le **STX-DAF** dopée à 10%. Cette diode émet de la lumière à partir de 2,9 V, peut atteindre les 3.10<sup>4</sup> cd/m<sup>2</sup> à 140 mA/cm<sup>2</sup>, et à 10 mA/cm<sup>2</sup>, 16,2% des charges injectées sont converties en photons émis hors de la diode.

Tableau 7. Grandeurs caractéristiques des dispositifs dopés Firpic

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> ) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>	
STX-TXO <sub>2</sub> + 10%	6,7	3,4	4,0	1,2	1,2	1,9	0,21; 0,41	1300 (70)
SPA-TXO <sub>2</sub> + 10%	3,2	23,2	22,8	15,9	12,1	9,2	0,17; 0,40	6800 (80)
SPA-TXO <sub>2</sub> + 20%	3,1	17,1	27,7	12,3	14,7	10,6	0,17; 0,42	9200 (90)
STX-DAF + 10%	3,4	20,7	19,4	13,1	9,5	7,2	0,17; 0,41	3500 (60)
STX-DAF + 20%	3,6	22,5	22,0	13,7	10,4	8,0	0,17; 0,42	4300 (60)
SPA-DAF + 10%	3,0	17,4	20,0	12,8	11,4	8,4	0,20; 0,42	8600 (80)
SPA-DAF + 20%	2,9	21,7	24,3	16,4	14,0	10,2	0,19; 0,43	6100 (70)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

Les dispositifs basés sur le FIrpic possèdent tous l'émission bleu ciel du dopant et des performances moins importantes que celles des dispositifs dopés avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub> (tableau 7). Dans ces dispositifs on observe une augmentation des performances lors de l'augmentation du taux de dopage ( $EQE_{10\%} = 9,2\%; 7,2\%; 8,4\%$  /  $EQE_{20\%} = 10,6\%; 8,0\%; 10,2\%$  pour **SPA-TXO<sub>2</sub>**; **STX-DAF**; **SPA-DAF** resp.).

Comme pour les dispositifs dopés avec l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, les diodes dopés au FIrpic à base de **STX-TXO<sub>2</sub>** ne sont pas performantes ( $EQE_{10\%} = 1,9\%$ ), ce résultat n'est pas étonnant du fait des mauvaises propriétés de la molécule avec les diodes vertes.

Les diodes basés sur le **STX-DAF** montrent des performances intéressantes, avec un  $EQE_{20\%}$  de 8,0% soit très proches des dispositifs basés sur (**E'**) et sur le mCP ( $EQE_{20\%} = 7,9\%$  et 8,2% resp.). Ces trois matériaux ont donc une bonne compatibilité avec le FIrpic.

Les diodes basées sur **SPA-TXO<sub>2</sub>** et **SPA-DAF** sont les plus performantes avec des  $EQE_{20\%}$  de 10,6% et de 10,2% respectivement. Ce sont donc les matrices possédant des fonctions amines qui conduisent aux plus hautes performances.

La diode dopée au FIrpic la plus performante de ces travaux est la diode basée sur le **SPA-TXO<sub>2</sub>** dopée à 20%. Cette diode émet de la lumière à partir de 3,1 V, peut atteindre les  $9.10^3$  cd/m<sup>2</sup> à 90 mA/cm<sup>2</sup>, et à 10 mA/cm<sup>2</sup>, 10,6% des charges injectées sont converties en photons émis hors de la diode.

- Diodes à base de **SPA-DSO<sub>2</sub>F**

Comme nous l'avons vu lors de l'étude optique et électrochimique, le **SPA-DSO<sub>2</sub>F** possède des propriétés singulières, à savoir que son  $E_T$  était supérieur au niveau du S<sub>1</sub>. Cette singularité se répercute sur le fonctionnement des dispositifs dopés.

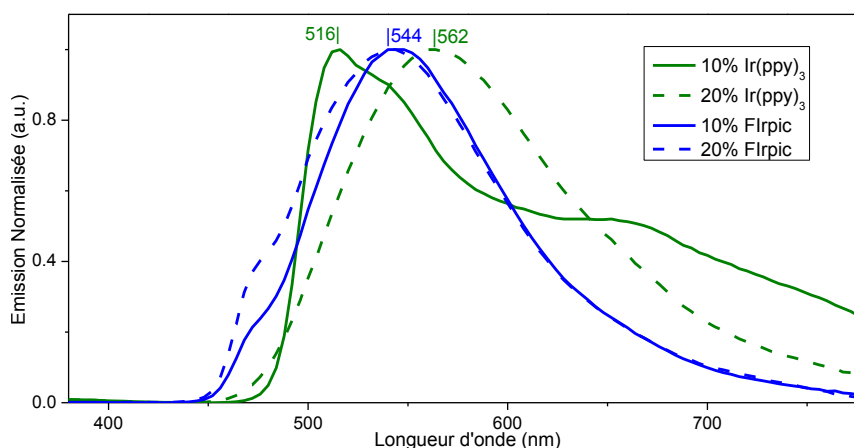


Figure 21. Spectres d'EL des dispositifs à base de SPA-DSO<sub>2</sub>F à  $J = 15$  mA/cm<sup>2</sup>

Les spectres d'EL des dispositifs à base de **SPA-DSO<sub>2</sub>F** sont présentés figure 21, ces spectres sont assez différents de ceux des dopants :

- Pour les dispositifs dopés à l'Ir(ppy)<sub>3</sub> (vert, figure 21), on observe une grande différence dans les spectres d'EL entre diodes dopées à 10% et 20%. Dans la diode dopée à 10% on observe une émission de l'Ir(ppy)<sub>3</sub> vers 520 nm suivie d'un épaulement à plus haute longueur d'onde attribué à la matrice. Dans les dispositifs dopés à 20%, on observe une émission large déstructurée centrée à 562 nm attribuée à la matrice.

- Pour les dispositifs dopés au Flrpic, l'émission est déstructurée et centrée à 544 nm (matrice) et on observe un épaulement vers 470 nm attribué au Flrpic, cet épaulement étant plus important dans le cas de la diode dopée à 20%.

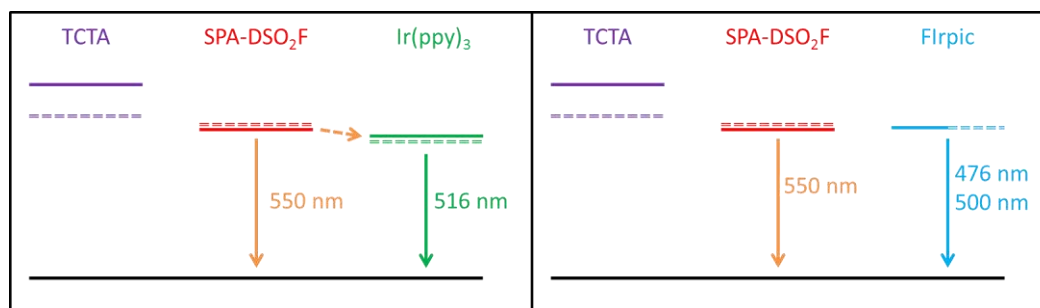


Figure 22. Chemins de désexcitation des états excités S<sub>1</sub>(—) et T<sub>1</sub>(==) du SPA-DSO<sub>2</sub>F dans les dispositifs dopés

Dans les molécules ayant des propriétés de TADF, il existe des échanges non négligeables entre les états S<sub>1</sub> et T<sub>1</sub>. Ces transferts d'énergie sont d'ailleurs à la base des propriétés de TADF. Or, la particularité du **SPA-DSO<sub>2</sub>F** est que le niveau du S<sub>1</sub> serait inférieur à celui du T<sub>1</sub>. Si ces échanges ont lieu dans le **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, les états excités T<sub>1</sub> seront convertis en états S<sub>1</sub>, thermodynamiquement plus stables. Ainsi la totalité des états excités générés par l'OLED transiteront par cet état S<sub>1</sub>.

Dans le cas du dopage à l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, un transfert est possible entre les états S<sub>1</sub> de la matrice et du dopant, le niveau du S<sub>1</sub> du dopant (2,5 eV) étant inférieur à celui de la matrice (2,6 eV) (figure 22, gauche). On observe donc l'émission des deux espèces. Lorsque l'on augmente le taux de dopage, on diminue l'émission du dopant à cause de l'augmentation des phénomènes d'annihilation triplet-triplet. Ceci étant presque toujours observé pour nos dispositifs dopés à l'Ir(ppy)<sub>3</sub>. Ainsi, seule l'émission de la matrice est observée à haut taux de dopage.

Dans le cas du dopage au FIrpic, le transfert d'énergie de la matrice vers le dopant est difficile, le niveau du S<sub>1</sub> du dopant (2,64 eV) étant supérieur à celui de la matrice (2,61 eV) (figure 22, droite). Ainsi, l'émission est constituée du spectre d'émission de la matrice et d'une petite contribution du FIrpic. Lorsque l'on augmente le taux de dopage, on augmente également la contribution du FIrpic au spectre d'EL. En effet, dans nos dispositifs précédents l'augmentation du taux de FIrpic conduisait à une augmentation de la luminescence.

L'analyse de ces spectres d'EL vient donc confirmer la particularité du **SPA-DSO<sub>2</sub>F**. Ces propriétés étant principalement dues au rapprochement S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>.

De même, sans cette particularité on s'attendrait à ce que le **SPA-DSO<sub>2</sub>F** conduise à des dispositifs très performants. Cette molécule possède une fonction amine et deux fonctions sulfones qui assurent un bon transport de charges. De plus, son E<sub>T</sub> est suffisamment élevé pour une utilisation avec le FIrpic et l'Ir(ppy)<sub>3</sub>. Cependant les performances atteintes sont particulièrement basses (EQE<sub>20%</sub> = 0,8% pour l'Ir(ppy)<sub>3</sub> et 1,8% pour le FIrpic, tableau 8), l'émission étant assurée par la matrice. Ces résultats confirment que des mécanismes plus complexes que ceux habituellement observés en PhOLED ont lieu dans ces diodes. Ceci va dans le sens des hypothèses mécanistiques développées dans les paragraphes précédents (figure 22). Ces résultats nous confirment donc que nous sommes en présence d'un système particulier dans lequel une inversion des niveaux des états S<sub>1</sub> et T<sub>1</sub> est envisageable.

Tableau 8. Grandeurs caractéristiques des dispositifs basés sur le SPA-DSO<sub>2</sub>F

EML	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	L <sub>max</sub> (cd/m²) (J <sup>b</sup> )
	L = 1 <sup>a</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 1 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	J = 10 <sup>b</sup>	10 mA/cm²	
Dispositifs dopés avec l'Ir(ppy) <sub>3</sub>								
SPA-DSO <sub>2</sub> F + 10%	4,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,40; 0,55	270 (230)
SPA-DSO <sub>2</sub> F + 20%	3,5	2,2	1,9	1,5	1,0	0,8	0,45; 0,52	620 (100)
Dispositifs dopés avec le FIrpic								
SPA-DSO <sub>2</sub> F + 10%	3,3	5,9	5,5	4,1	3,0	1,7	0,38; 0,54	1800 (80)
SPA-DSO <sub>2</sub> F + 20%	3,5	5,7	5,3	3,8	2,8	1,8	0,37; 0,52	1640 (90)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>.

### • Conclusion

Dans cette partie, nous avons mené une étude poussée de l'architecture D-spiro-A au travers de molécules de structure 2π-1spiro. Du point de vue dispositif, le développement de ces nouvelles matrices a permis de dépasser les performances obtenues avec la matrice de référence (mCP):

- Pour l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, l'EML la plus adaptée est le **STX-DAF** dopée à 10% (EQE = 16,2%).

- Pour le FIrpic, l'EML la plus adaptée est le **SPA-TXO<sub>2</sub>** dopée à 20% (EQE = 10,6%).

Ces résultats montrent également qu'une grande part des performances dépend des interactions matrice-dopant et non de leurs niveaux d'énergie respectifs. Ainsi, le **SPA-TXO<sub>2</sub>** est adapté pour une utilisation avec le FIrpic mais cette matrice est moins adaptée à l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, étant donné que les meilleures diodes utilisent le **STX-DAF**. Cette étude a également permis de rendre compte des propriétés particulière du **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, bien qu'elles ne soient pas utiles pour une utilisation en PhOLED.

#### IV) Bibliographie du chapitre

- (1) Wong, K.-T.; Chen, R.-T.; Fang, F.-C.; Wu, C.-C.; Lin, Y.-T. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1979.
- (2) Wong, K.-T.; Chen, H.-F.; Fang, F.-C. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3501.
- (3) Chi, C.-C.; Chiang, C.-L.; Liu, S.-W.; Yueh, H.; Chen, C.-T.; Chen, C.-T. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5561.
- (4) Hung, W.-Y.; Wang, T.-C.; Chiu, H.-C.; Chen, H.-F.; Wong, K.-T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 10685.
- (5) Chen, H.-F.; Wong, K.-T.; Liu, Y.-H.; Wang, Y.; Cheng, Y.-M.; Chung, M.-W.; Chou, P.-T.; Su, H.-C. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 768.
- (6) Chen, H.-F.; Wang, T.-C.; Hung, W.-Y.; Chiu, H.-C.; Yun, C.; Wong, K.-T. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9658.
- (7) Chi-Jen, L.; Heh-Lung, H.; Mei-Rung, T.; Cheng, C.-H. *J. Display Tach.* **2009**, 5, 236.
- (8) Fan, C.; Chen, Y.; Liu, Z.; Jiang, Z.; Zhong, C.; Ma, D.; Qin, J.; Yang, C. *J. Mat. Chem. C* **2013**, 1, 463.
- (9) Hung, W.-Y.; Tsai, T.-C.; Ku, S.-Y.; Chi, L.-C.; Wong, K.-T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5822.
- (10) Ku, S.-Y.; Hung, W.-Y.; Chen, C.-W.; Yang, S.-W.; Mondal, E.; Chi, Y.; Wong, K.-T. *Chem. - Asian J.* **2012**, 7, 133.
- (11) Amriou, S.; Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Perepichka, D. F.; Ortí, E.; Viruela, R.; Vidal-Gancedo, J.; Rovira, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3389.
- (12) *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*:  
[http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
- (13) Plater, M. J.; Kemp, S.; Lattmann, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 971.
- (14) Thirion, D.; Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10272.
- (15) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C. *J. Mat. Chem. C* **2014**, 2, 4156.

## Chapitre 4:

Matériaux fluorescents pour diodes non dopées

<b>I) Dérivé pyrène, TP-DNH</b>	<b>240</b>
A) Synthèse	241
B) Etude des propriétés du TP-DNH	247
i) Etude des propriétés photophysiques	247
ii) Etude des propriétés électrochimiques	251
iii) Structure cristallographique	253
iv) Analyses thermiques	254
C) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs	256
<b>II) Partie 2<math>\pi</math>-1spiro</b>	<b>260</b>
A) Synthèse	260
B) Etude des propriétés	262
i) Etude des propriétés photophysiques	262
ii) Etude des propriétés électrochimiques	265
iii) Structure cristallographique	266
iv) Analyses thermiques	267
C) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs	268
<b>III) Bibliographie du chapitre</b>	<b>270</b>



Dans les deux chapitres précédents nous avons mis en évidence l'intérêt du concept matrice-dopant pour mettre au point des OLEDs phosphorescentes bleues adaptées à une réelle application. Il existe toutefois un inconvénient majeur à l'utilisation de ce système matrice-hôte qui est la nécessité d'utiliser des dopants contenant des métaux de transition. En particulier, la grande majorité des dopants commerciaux pour PhOLED sont à base d'Iridium, qui est un des métaux de transition les plus rares dans la croûte terrestre.

Il existe aujourd'hui diverses alternatives, le groupe de Thompson travaille par exemple à l'introduction de complexes de cuivre (I) afin de remplacer les complexes d'iridium dans les PhOLEDs.<sup>1</sup> Nous avons également vu (voir chapitre 2, III/B) qu'il était possible de réaliser des OLEDs fluorescentes dont les performances étaient améliorées grâce la fluorescence retardée thermiquement activée (TADF).<sup>2</sup> Dans ces deux cas, les performances atteintes avec ces systèmes (PhOLED à dopant cuivré et TADF) sont au-delà de ce qui est nécessaire pour les applications. Ainsi, dans le domaine des téléviseurs LCD-LED, les luminosités en fonctionnement dépassent rarement les 110 cd/m<sup>2</sup>,<sup>3</sup> alors que nous avons montré que la diode **STX-DAF** + 10% Ir(ppy)<sub>3</sub> peut atteindre 30 000 cd/m<sup>2</sup> (voir chapitre 3). Il y a donc une grande différence entre les performances obtenues en laboratoire et celles nécessaires pour les applications.

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus avec des diodes fluorescentes issues de deux nouvelles molécules purement hydrocarbonées (figure 1). L'une dérivé du DHIF méta "syn", dans lequel les unités phényles externe du *m*-terphényle sont remplacées par des pyrènes (TP-DNH). La seconde molécule reprend l'architecture 2π-1spiro, elle est constituée d'une unité fluorène et d'une unité dibenzosuberène (5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulène, vert).

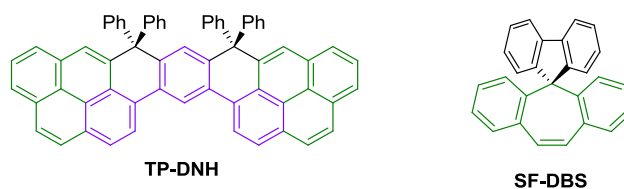


Figure 1. Molécules fluorescentes étudiées dans ce chapitre

## I) Dérivé pyrène, TP-DNH

L'objectif de cette partie est de modifier la plateforme DSF-IF afin de mettre au point un matériau plus adapté à l'utilisation en OLED fluorescentes. En effet, les DSF-IF présentent trois défauts qui rendent leur utilisation en OLED non dopée inefficace :

- Leur émission UV, centrée vers 350 nm, est assez loin du spectre visible (380 nm - 780 nm). Or la quasi-totalité (sauf l'EQE) des caractéristiques des OLEDs sont exprimées en cd ou en lm qui dépendent de la sensibilité de l'œil humain (voir chapitre 1 I/E). De plus, pour les deux principales applications des OLEDs, à savoir l'éclairage et l'utilisation dans des écrans, une émission dans l'UV n'a pas d'intérêt.
- Leurs niveaux d'énergie ne sont pas très adaptés, leur HOMO est trop basse et leur LUMO est trop haute ce qui peut poser des problèmes pour l'injection et la recombinaison des charges (voir chapitre 2/I/D/ii).
- Leur structure tridimensionnelle empêche les interactions intermoléculaires, ce qui stabilise l'émission de lumière mais peut limiter le transfert de charges entre molécules essentiel pour la préparation d'OLEDs efficaces. Les matériaux à base de DSF-IF ont donc probablement de faibles mobilités.

Ce nouveau matériau ne sera donc utilisé que pour ses propriétés de luminescence dans des OLEDs non dopées. Ainsi, n'ayant plus la contrainte de garder un haut  $E_T$ , le panel de choix dans la conception de ce matériau s'élargit. Il a donc été choisi d'étendre de système  $\pi$  de la molécule (**A**) par substitution des phényles externes par des unités pyrènes dans (**G**) (figure 2), afin de réduire son gap HOMO/LUMO.

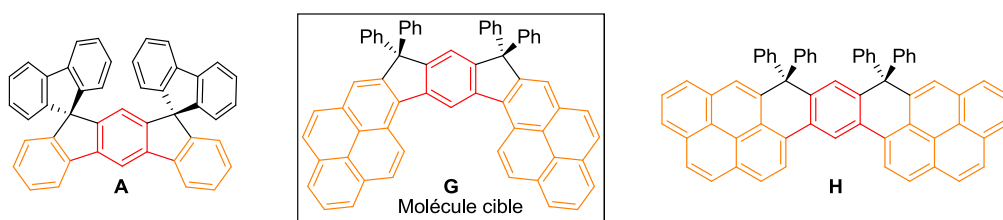


Figure 2. Structure du DSF-IF (A), de la molécule cible (G), et du composé finalement synthétisé et étudié dans ce chapitre (H)

Le pyrène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (PAH) composé de 4 cycles benzéniques fusionnés, c'est un émetteur violet dont l'émission est centrée à 381 nm (figure 2). L'incorporation des unités pyrènes devrait fortement augmenter la conjugaison, ce qui aura pour effet de diminuer le gap. Cette réduction de l'écart HOMO/LUMO va à la fois faciliter

l'injection des charges dans le dispositif et décaler l'émission vers de plus hautes longueur d'onde. Enfin, il a été choisi de conserver une architecture tridimensionnelle grâce aux unités phényles. Cette structure a permis de réduire les interactions intermoléculaires dans le DSF-IF **(A)**. Cependant, dans **(G)** (figure 2), la grande taille des unités pyrènes devrait permettre certaines interactions à l'état solide. Ceci pourrait entraîner deux effets : améliorer la mobilité des charges dans le matériau et décaler l'émission vers les hautes longueurs d'onde (vers le rouge).

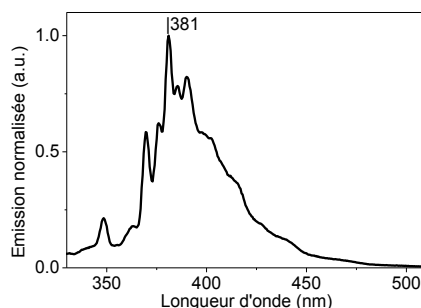


Figure 3. Spectre d'émission du pyrène dans le cyclohexane ( $\lambda_{exc} = 317 \text{ nm}$ )<sup>4</sup>

Comme nous le verrons dans la partie synthèse, l'approche utilisée n'a pas conduit à la synthèse de **(G)** et seul son isomère **(H)** a été obtenu et étudié. Cependant, du fait de leurs structures similaires, les isomères **(G)** et **(H)** doivent avoir des propriétés similaires et ces deux molécules correspondent aux objectifs fixés pour cette partie.

## A) Synthèse

L'approche synthétique vers le TP-DNH est présentée dans le schéma 1. La synthèse de ce dérivé a été envisagée par cyclisation intramoléculaire de **(25')**, et on peut voir que dans ces conditions, trois isomères sont envisageables selon la position (2 ou 10) du 1-aryl-pyrène qui réagira (schéma 1):

- un dérivé **(G)** dans lequel deux cycles à cinq atomes sont formés (fermeture des cycles sur les positions 2 et 2").
- un dérivé **(H)** dans lequel deux cycles à six atomes sont formés (fermeture des cycles sur les positions 10 et 10").
- un dérivé **(G')** dans lequel un cycle à cinq atomes et un cycle à six atomes sont formés (fermeture des cycles sur les positions 2 et 10").

Le composé (**25'**) est synthétisé en deux étapes à partir de (**7'**), précédemment utilisé pour synthétiser l'indénofluorène-dione méta "syn" (**11**) (voir, chapitre 2/I/B/iii).

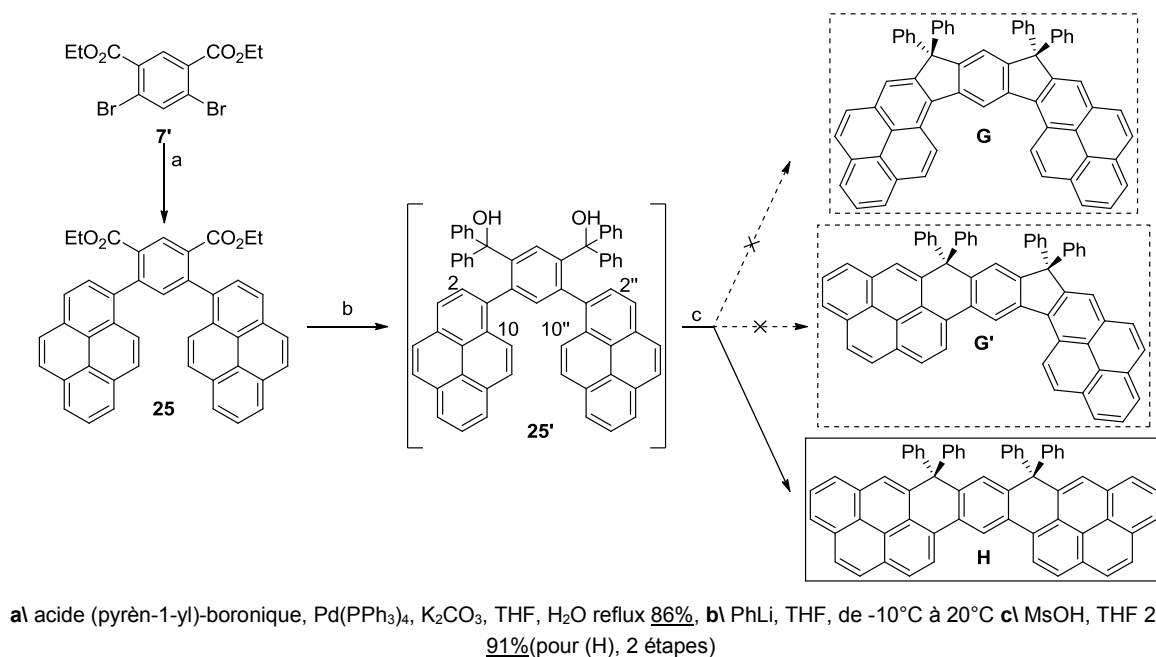


Schéma 1. Synthèse du TP-DNH (H)

Le diester (**25**) est obtenu par couplage de Miyaura-Suzuki entre (**7'**) et deux équivalents d'acide pyrène-1-yl boronique, avec un rendement de 86% (schéma 1). Ce composé est facilement identifiable en chromatographie sur couche mince par son intense fluorescence bleue. D'une manière similaire aux investigations synthétiques menées pour le TP-DHIF-CF<sub>3</sub> (**F**), le dialcool (**25'**) est synthétisé par addition de 4 équivalents de phényl-lithium sur le diester (**25**). Cet intermédiaire (**25'**) n'est pas isolé et est directement cyclisé par ajout d'acide méthane sulfonique. Contre toute attente, cette double substitution électrophile aromatique (SEAr) intramoléculaire conduit à la formation d'un seul isomère : le TétraPhényl-DiNaphtaloHeptacène (TP-DNH) (**H**) (nomenclature en figure 4). Cette régiosélectivité et l'identification de l'isomère formé est détaillée ci-dessous.

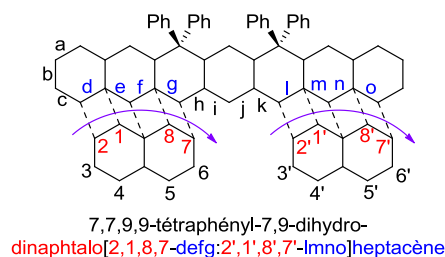
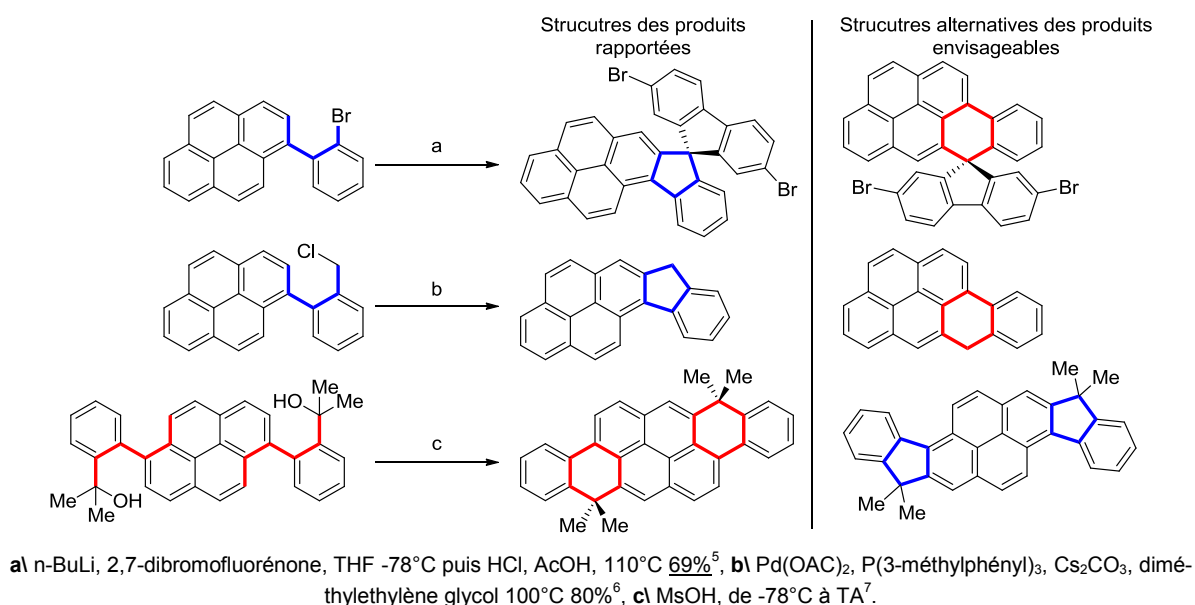


Figure 4. Nomenclature du TP-DNH (H)

La régiosélectivité de cette réaction est due à la différence de réactivité entre les positions 2 et 10 du pyrène, responsables de la formation de cycles à 5 et 6 atomes respectivement. Une étude plus approfondie de cette réaction (en fonction de la polarité du solvant de la température et de la nature de l'acide, par exemple) serait intéressante pour voir si la formation de (**G'**) ou (**G**) est possible, cependant cette étude n'a pu être réalisée faute de temps. Cette étude aurait été d'autant plus nécessaire qu'il n'existe dans la littérature que quelques exemples de réaction mettant en compétition les réactivités des positions 2 et 10 du pyrène (figure 5).<sup>5-7</sup>



**Figure 5.** Exemples de SEAr intramoléculaire impliquant la réactivité du pyrène

Ces exemples montrent donc qu'il est possible de former des composés avec des cycles à cinq ou à six atomes par des réactions de SEAr intramoléculaires. Cependant dans ces articles, les auteurs n'apportent pas d'autres preuves de la structure que deux spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Lorsque l'on compare les structures de (**G**) et (**H**), on peut voir que ces deux molécules doivent avoir des spectres RMN  $^1\text{H}$  très similaires (figure 6). Ainsi, nous pouvons imaginer que les structures proposées dans ces articles soit erronée et que les réactions aient conduit à la formation d'un autre isomère (structures alternatives, figure 5).

La première question qui s'est posée, à l'issue de la synthèse, a porté sur la nature du produit formé. En effet les études par RMN  $^1\text{H}$  ont relevé que le produit formé contenait 10 signaux différents en plus de ceux correspondant aux unités phényles. Ainsi, la molécule (**G'**) non symétrique est exclue et la différenciation des isomères (**G**) et (**H**) par RMN est présentée ci-dessous.

- Etude théorique du spectre attendu par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et COSY

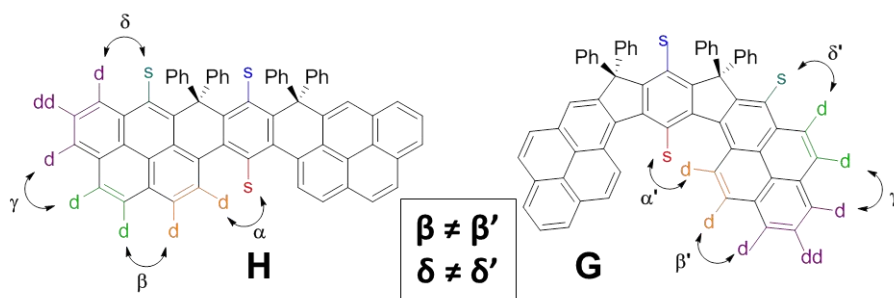


Figure 6. Représentation des signaux attendus en RMN  $^1\text{H}$  pour (G) et (H),  $\alpha, \beta, \gamma$ , et  $\delta$  représentent les corrélations attendues en spectroscopie NOESY.

En spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  on doit observer 6 "paquets" de signaux pour les deux molécules (figure 6):

- Trois singulets correspondant aux deux protons du cycle central (s, bleu et rouge) et celui qui est en position  $\beta$  d'un pont sur le pyrène (s, cyan)
- Deux doublets qui couplent l'un avec l'autre correspondant à deux protons du pyrène (d, orange).
- Deux doublets qui couplent l'un avec l'autre correspondant à deux protons du pyrène (d, vert).
- Deux doublets et un doublet de doublets qui couplent les uns avec les autres correspondant aux trois derniers protons du pyrène (d et dd, violet).

Cette analyse théorique est identique pour les deux molécules **(G)** et **(H)**. Ainsi avec nos analyses de RMN "standard" 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT 135) et 2D (COSY 90, HMBC, HMQC), il n'est pas possible de déterminer à laquelle de ces molécules (**(G)** ou **(H)**) correspond le spectre enregistré. Ces molécules sont identifiables grâce à l'effet Overhauser et à la séquence NOESY, qui est une spectroscopie 2D de RMN  $^1\text{H}$ . En NOESY, on observe des taches de corrélation entre deux signaux lorsque les protons correspondants sont proches spatialement. Ainsi quatre corrélations sont attendues en NOESY ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ , figure 6) pour les deux molécules. Cependant, les corrélations  $\beta$  et  $\beta'$  ainsi que  $\delta$  et  $\delta'$  impliquent des signaux différents. En effet, dans **(H)** le singulet cyan doit avoir une tache de corrélation avec un des doublets violet ( $\delta$ , figure 6), alors que dans **(G)** ce singulet cyan doit corrélérer avec un des doublets vert ( $\delta'$ , figure 6).

- Etude des spectres de RMN expérimentaux

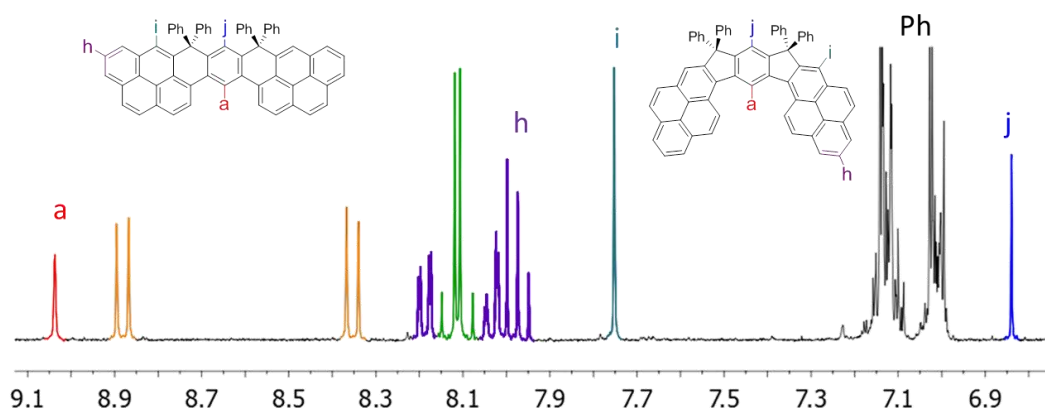


Figure 7. Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , l'attribution partielle a été réalisée grâce à des expériences complémentaires (COSY et HMBC)

Une première attribution de signaux des spectres expérimentaux a été réalisée par spectroscopie RMN 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT 135) et 2D (COSY 90, HMBC, HMQC) (figure 7). Ainsi, une correspondance signal-proton a pu être observée dans certains cas :

- Le signal "h" (violet) est le seul doublet de doublets de la molécule, étant donné qu'il couple avec deux autres doublets (violet). Cependant, ceux-ci ne peuvent être différenciés.
- Les singulets "i" (cyan) et "j" (bleu) ont une corrélation avec le carbone du pont en HMBC, les protons correspondants sont donc en position  $\beta$  de ce carbone. De plus, sur le spectre 1D l'intégration de "i" est deux fois plus grande que celle de "j", donc le proton correspondant à "i" est sur l'unité pyrène et celui correspondant à "j" est sur le phényle central.
- Le signal "a" (rouge) est le seul singulet qui ne corrèle pas avec le carbone du pont, il est donc sur le cycle central en position méta des ponts.

Dans les signaux qui ne peuvent être attribués il reste :

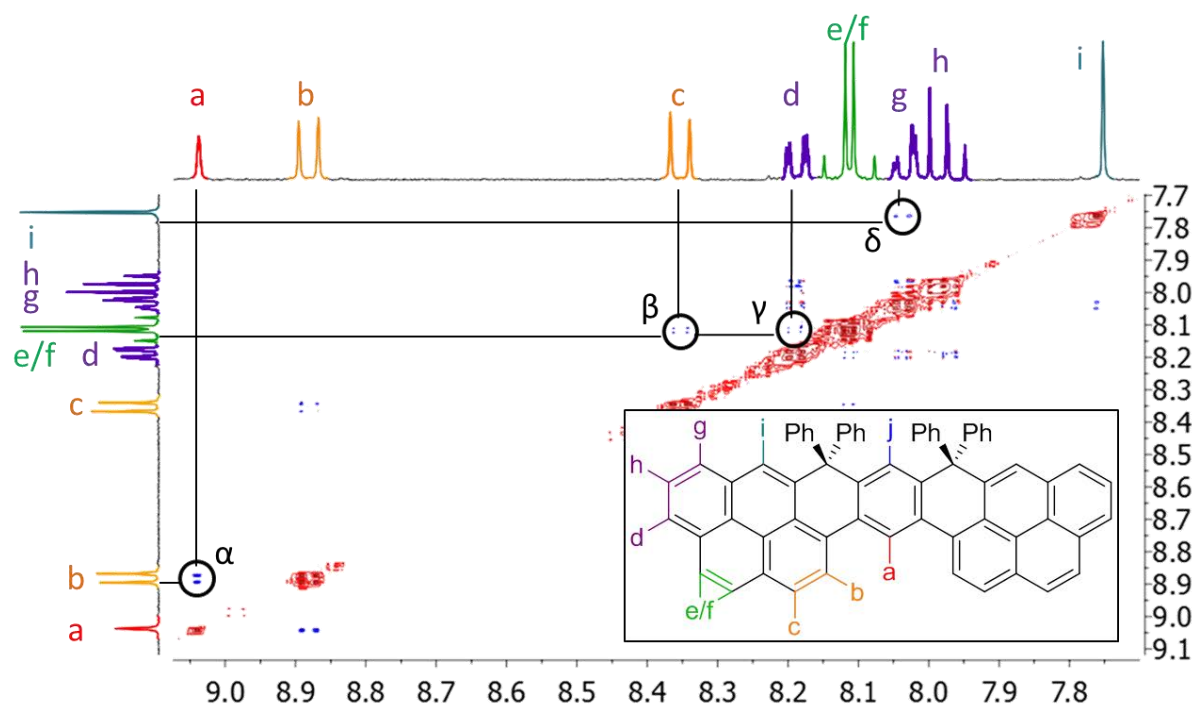
- deux doublets (8,2 ppm et 8,0 ppm / violet), qui sont en position  $\alpha$  du doublet de doublet "h".
- une paire de doublets (8,9 ppm et 8,35 ppm / orange) qui sont corrélés en COSY.
- une paire de doublets (8,13 ppm et 8,09 ppm / vert) qui sont corrélés en COSY.

A ce stade, il n'est donc toujours pas possible de déterminer si le spectre enregistré est celui de **(G)** ou de **(H)**.

La figure 8 présente le spectre NOESY expérimental, deux corrélations vont nous permettre de déterminer la structure de la molécule :

- la corrélation " $\beta$ " entre un signal orange et un signal vert, c'est-à-dire entre les deux paires de doublets. Dans **(H)** les signaux orange et vert sont sur deux unités phényles adjacentes alors que dans **(G)** les signaux orange et vert sont de part et d'autre de l'unité pyrène et ne devraient pas corrélérer en NOESY, alors que cette corrélation existe dans **(H)**.
- la corrélation " $\delta$ " entre le singulet "i" cyan et un doublet violet, ce qui veut dire que le système à trois protons (violet) est proche du singulet "i". Or cette configuration n'existe que dans **(H)** (figure 6).

Cette étude RMN nous a donc permis de déterminer que la structure la molécule est celle de **(H)**. A noter que cette structure a également été confirmée par diffraction des RX sur monocristaux (voir I/B/iii). On peut remarquer que les signaux correspondants aux protons du côté des ponts "g-i" sont plus blindés que ceux de l'autre côté de la molécule "a-c" (insert, figure 8), une tendance similaire a été observée pour le DSF-IF **(A)** (voir chapitre 2, I/B/iii).



Cette molécule présente une excellente stabilité thermique, étant donné qu'aucune fusion ou dégradation n'est observée en dessous de 350°C. Par chromatographie sur couche mince on observe que **(H)** migre de la même manière que le DSF-IF **(A)** ( $R_f \sim 0,4$  /% AcOEt : 95 % Pentane). Lors de la conception du design de la molécule, nous redoutions les éventuels



problèmes de solubilité, en effet cette molécule est moins soluble que le DSF-IF (**A**) mais sa solubilité dans les solvants chlorés ( $\sim 4$  mg/mL dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) reste suffisante pour permettre la manipulation du produit.

## B) Etude des propriétés du TP-DNH

### i) Etude des propriétés photophysiques

A l'inverse des chapitres précédents, le TP-DNH (**H**) sera intégrée dans des OLEDs non dopées, c'est-à-dire que l'émission du dispositif sera directement celle de (**H**). Ainsi les émissions en solution et à l'état solide ainsi que les rendements quantiques ont une grande importance étant donné qu'ils impacteront directement le dispositif final.

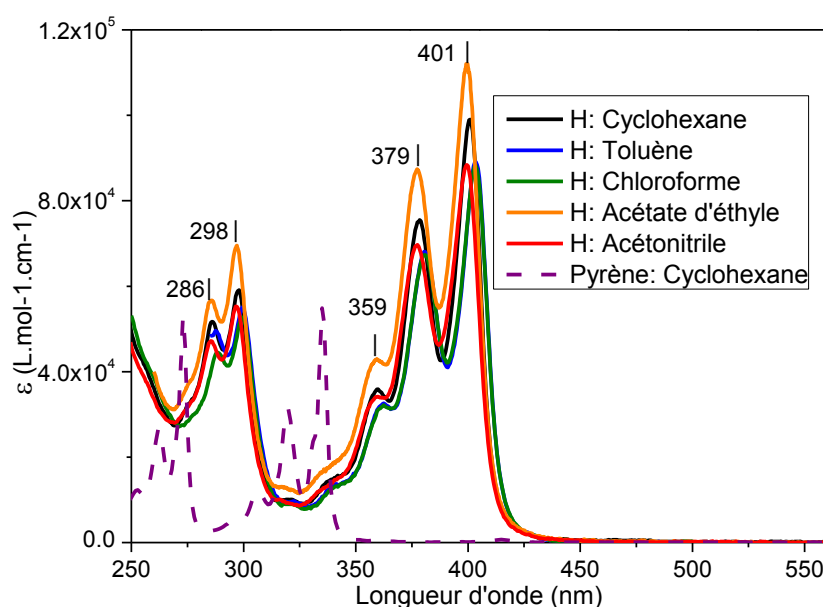


Figure 9. Spectres d'absorption UV-Vis du TP-DNH (H) et du pyrène<sup>4</sup>

Dans le cyclohexane, le spectre d'absorption de (**H**) est constitué de deux séries de bandes (figure 9):

- la première est constituée de trois bandes d'intensité décroissante à 401 nm, 379 nm, et 359 nm.
- la seconde est constituée de deux bandes à 298 nm et à 286 nm.

Ce spectre d'absorption est très structuré et ressemble beaucoup à celui du pyrène (pointillés, figure 9), dont le  $\lambda_{\text{max}}$  est décalé de 66 nm vers les basses longueurs d'onde ( $\lambda_{\text{max}} = 335$  nm, tableau 1). Par comparaison avec le spectre d'absorption du pyrène on remarque deux choses :

- Le gap optique diminue entre le pyrène (3,66 eV) et **(H)** (3,02 eV), ce qui indique une augmentation de la conjugaison. En effet, dans **(H)** le chemin de conjugaison s'étend sur tout le fragment phényl-pyrène.<sup>8</sup>

- Les intensités d'absorption sont globalement deux fois plus importantes dans **(H)** que dans le pyrène, du fait de la présence de deux unités pyrène au sein de **(H)**.

Tableau 1. Propriétés d'absorption de (H) et du pyrène<sup>4</sup>

Molécule	Milieu	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm) [ $\epsilon$ ( $10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )]	gap <sub>OPT</sub> (eV)
H	Cyclohexane	401 (9,9); 379 (7,6); 360 (3,6); 298 (5,9); 286 (5,2)	3,02
	Toluène	404 (8,9); 381 (6,8); 363 (3,3); 300 (5,5); 289 (4,7)	2,99
	Chloroforme	404 (8,8); 381 (6,7); 363 (3,2); 300 (5,3); 289 (4,5)	2,99
	Acétate d'éthyle	400 (11,2); 378 (8,7); 360 (4,3); 297 (6,9); 285 (5,7)	3,02
	Acétonitrile	400 (8,8); 378 (6,7); 360 (3,4); 297 (5,5); 285 (4,7)	3,02
Pyrène	Cyclohexane	335 (5,5); 320 (3,1); 306 (1,2); 273 (5,3); 262 (2,7)	3,66

La variation de la polarité du solvant utilisés dans cette étude n'a pas beaucoup d'impact sur le spectre d'absorption, si ce n'est une légère variation du gap optique (tableau 1). En effet, dans le cyclohexane, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile, le gap est de 3,02 eV, alors qu'il est légèrement plus contracté à 2,99 eV dans le toluène et le chloroforme. Il n'y a donc pas de grandes variations de l'énergie de la transition  $S_0$ - $S_1$  en fonction du solvant, ce qui nous informe sur la faible polarité de l'état fondamental.

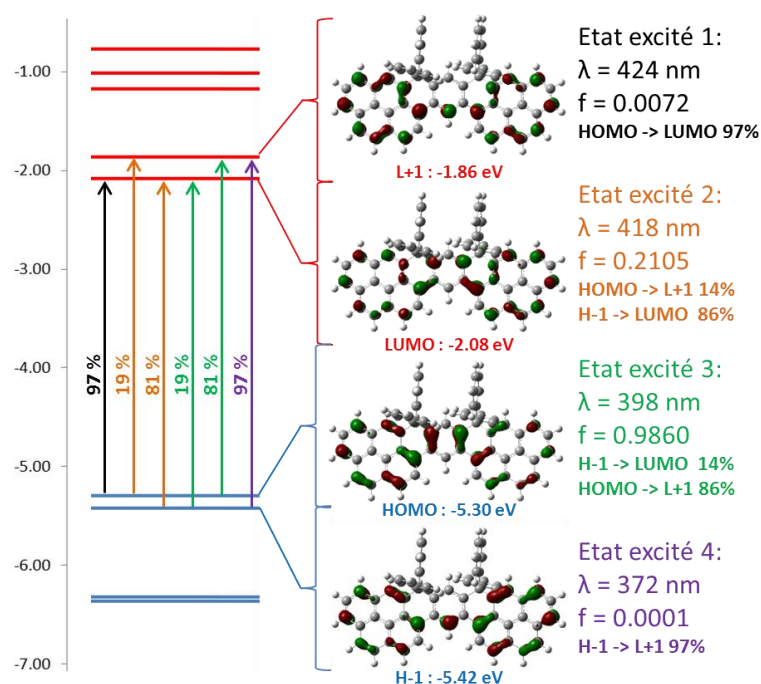


Figure 10. Diagramme des orbitales frontières de (H), et de ses 4 premières transitions électroniques. calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$

Une étude théorique par DFT et TDDFT (B3LYP / 6-311+G\*\*) a été menée sur le TP-DNH en géométrie C2 (figure 10). En effet, dans cette géométrie un axe C2 passe par les liaisons C-H du cycle central on observe ainsi deux types d'orbitales : symétriques par rapport à cet axe (HOMO et LUMO), ou antisymétriques par rapport à cet axe (HOMO-1(H-1) et LUMO+1(L+1)). Dans ces deux cas, la densité électronique est réparties sur tout le long de la molécule. En TD-DFT on observe deux types d'états excités:

- Ceux impliquant des transitions entre deux orbitales symétriques (état excité 1) ou entre deux orbitales antisymétriques (état excité 4). Dans ces deux cas, les transitions sont interdites pour des raisons de symétrie et les forces d'oscillateurs sont presque nulles.
- Ceux impliquant des transitions entre une orbitale symétrique et une antisymétrique (états excités 2 et 3), c'est-à-dire des transitions autorisées ( $f > 0,2$ ).

Les premières bandes de plus basses énergies observées en absorption ont des coefficients d'extinction élevés ( $\epsilon > 10^4$ ). De plus, comme nous le verrons plus tard, (H) possède un rendement quantique élevé (voir paragraphe suivant). Nous pouvons donc supposer que la transition de plus basse énergie (HOMO/LUMO) n'est pas interdite, comme l'a prédit la DFT. Il y a donc probablement une inversion entre les niveaux HOMO/H-1 ou

LUMO/L+1. La modélisation du TP-DNH connaît une légère imperfection qui a déjà été observé précédemment pour les dérivés thioxanthènes ((C) et (STX-TXO<sub>2</sub>)).

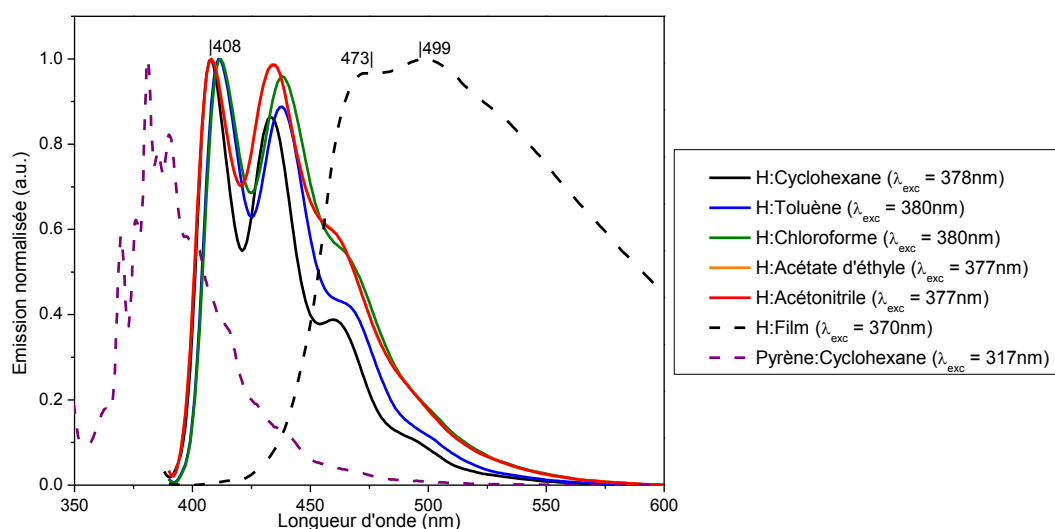


Figure 11. Spectres d'émission du TP-DNH (H) et du pyrène en solution et à l'état solide, le film a été préparés par spin-coating d'une solution saturée de (H) dans le THF (<5 g/L)

Le spectre d'émission de **(H)** dans le cyclohexane (figure 11) est très structuré est constitué de trois bandes à 408 nm, 433 nm, et 460 nm. Par comparaison avec l'émission du pyrène, le maximum d'émission de **(H)** est décalé de 27 nm vers les hautes longueurs d'onde. Comme pour l'absorption, cette différence s'explique par le fait que dans **(H)** la conjugaison est étendue sur tout le fragment phényl-pyrène ponté.

Le rendement quantique de **(H)** est estimé à 65% (dans le cyclohexane, tableau 2) ce qui est le double de celui du pyrène (32%). Ceci est dû à la structure plane du pyrène qui permet de fortes interactions intermoléculaires, ce qui favorise les chemins de désexcitation non radiatives.<sup>9</sup> Dans le cas de **(H)**, sa structure tridimensionnelle limite ces interactions avec le milieu et le rendement quantique est donc plus élevé que celui du pyrène.

Le TP-DNH **(H)** ne montre pas de propriétés de solvatochromisme, les spectres d'émission ne variant que peu en fonction des solvants (figure 11). Cependant on note une chute du rendement quantique à 13% dans l'acétonitrile. Ceci est caractéristique des dérivés du pyrène, qui forment des agrégats dans les solvants polaires, ce qui cause une baisse du rendement quantique par rapport aux solvants apolaires.<sup>10</sup>

Enfin, la première transition observée à l'état solide est à 473 nm ce qui représente un décalage bathochrome de 65 nm par rapport à l'émission dans le cyclohexane. En énergie cela correspond à une différence de 0,42 eV, soit 5 fois plus que ce qui avait été enregistré pour le

DSF-IF (**A**) (0,08 eV, voir chapitre 1/I/C/iii). Nous pouvons donc conclure pour (**H**), il existe des interactions non négligeables à l'état solide, qui viennent décaler l'émission du violet-bleu (en solution) au bleu-vert (à l'état solide).

Tableau 2. Propriétés d'émission de (**H**) et du pyrène<sup>4</sup>

Molécule	Milieu	$\lambda_{EM}$ (nm)	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> / eV)	$\Phi$ (%), [ $\lambda_{exc}$ (nm)]
<b>H</b>	Cyclohexane	408*, 433; 460	428 / 0,05	65 (379)
	Toluène	411*, 438	422 / 0,05	61 (381)
	Chloroforme	412*, 438	481 / 0,06	54 (381)
	Acétate d'éthyle	408*, 434	490 / 0,06	60 (378)
	Acétonitrile	408*, 434	490 / 0,06	13 (378)
	A l'état solide	473; 499*	/	/
Pyrène <sup>4</sup>	Cyclohexane	381	/	32 (317)

\*\  $\lambda_{max}$

Pour conclure, le TP-DNH est un chromophore efficace avec une émission dans le violet-bleu en solution. Cependant à l'état solide, l'émission est décalée dans la région bleu-vert, on s'attend donc à ce que les dispositifs préparés à partir de ce matériau aient une EL verte.

## ii) Etude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique de (**H**) a pu être réalisée dans le dichlorométhane en oxydation et en réduction. Cependant la solubilité de la molécule étant limitée, la concentration a été réduite à  $2.10^{-3}$  M (1,6 g/L).

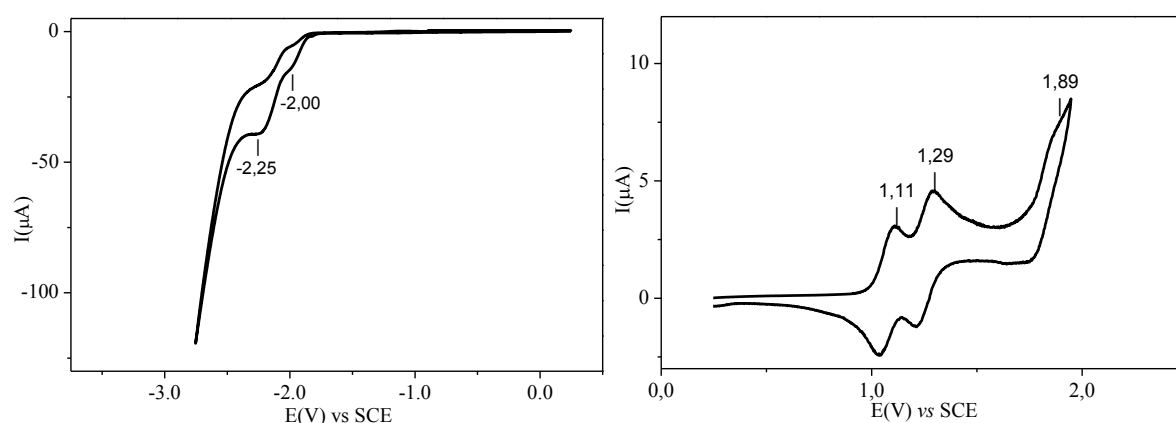


Figure 12. Voltammogrammes de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) dans le  $CH_2Cl_2$  ( $Bu_4NPF_6$ , 0,2M) de (**H**) ( $2.10^{-3}$  M), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

En oxydation, (**H**) présente deux vagues réversibles dont les maxima sont à 1,11 V et 1,29 V, et une vague irréversible dont le maximum est à 1,89 V (figure 12). A partir du potentiel de seuil d'oxydation mesuré à 0,99 V, le niveau de la HOMO est calculé à -5,39 eV

soit 0,41 eV de plus que celle du DSF-IF (**A**) (-5,80 eV). Le TP-DNH (**H**) est donc plus facilement oxydé que le DSF-IF (**A**).

En réduction, (**H**) présente deux vagues de réduction dont les maxima sont à -2,00 V et -2,25 V (figure 12). A partir du potentiel de seuil de réduction mesuré à -1,89 V, le niveau de la LUMO est calculé à -2,51 eV soit 0,76 eV de moins que celle du DSF-IF (**A**) (-1,75 eV). La réduction du TP-DNH (**H**) se fait plus facilement que celle du DSF-IF (**A**).

Les premières vagues d'oxydation et de réduction sont attribuées à l'oxydation et à la réduction du corps DNH, comme prédit par la DFT. L'augmentation de la conjugaison induite par la substitution des unités phényles externes par des unités pyrènes dans (**H**) conduit donc à une importante réduction du gap par hausse de la HOMO et baisse de la LUMO par rapport au DSF-IF (**A**).

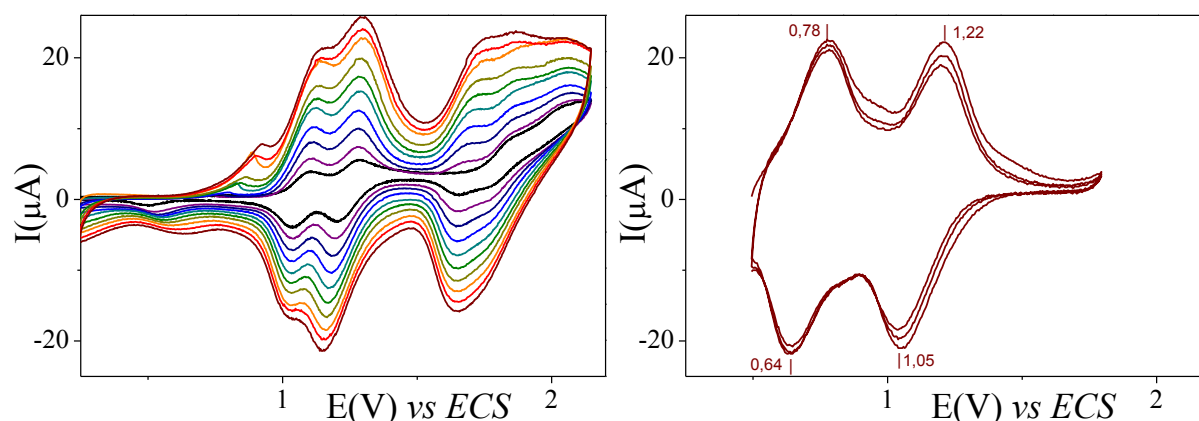


Figure 13. Polymérisation de (**H**) observée par 10 CVs successives entre 0,25 V et 2,15 V à gauche, étude du même polymère déposé sur l'électrode à droite, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$

Comme pour des dérivés hydrocarbonés précédents (DSF-IF (**A**) et (**A'**), DHIF (**B**)), une polymérisation de (**H**) est observée lors de son oxydation (gauche, figure 13). En effet, lorsque les potentiels appliqués dépassent les 1,8 V on observe une augmentation du courant à chaque balayage et le recouvrement de la surface de l'électrode par un dépôt insoluble dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ce dépôt immobilisé sur l'électrode a ensuite été étudié dans une solution exempte de monomère (**H**) (droite, figure 13). On peut tout d'abord noter que le dépôt est électroactif et que cette électroactivité reste stable sur la gamme de potentiels de l'étude (0,5-1,8 V). Le potentiel de seuil d'oxydation de ce dépôt est mesuré à 0,55 V, le niveau de la HOMO est donc calculé à -4,95 eV (-5,39 eV pour (**H**)). La hausse de la HOMO indique que le chemin de conjugaison est plus étendu dans le dépôt que dans la molécule en solution et donc que le dépôt observé est un polymère de (**H**).

### iii) Structure cristallographique

Des monocristaux de **(H)** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . L'analyse cristallographique (réalisée cette fois-ci par le Dr. T. Roisnel du centre de diffractométrie X (CDIFX) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes) a révélé que dans ces conditions, le TP-DNH **(H)** cristallise dans un système monoclinique dans lequel on retrouve une molécule de **(H)** ainsi qu'une molécule de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

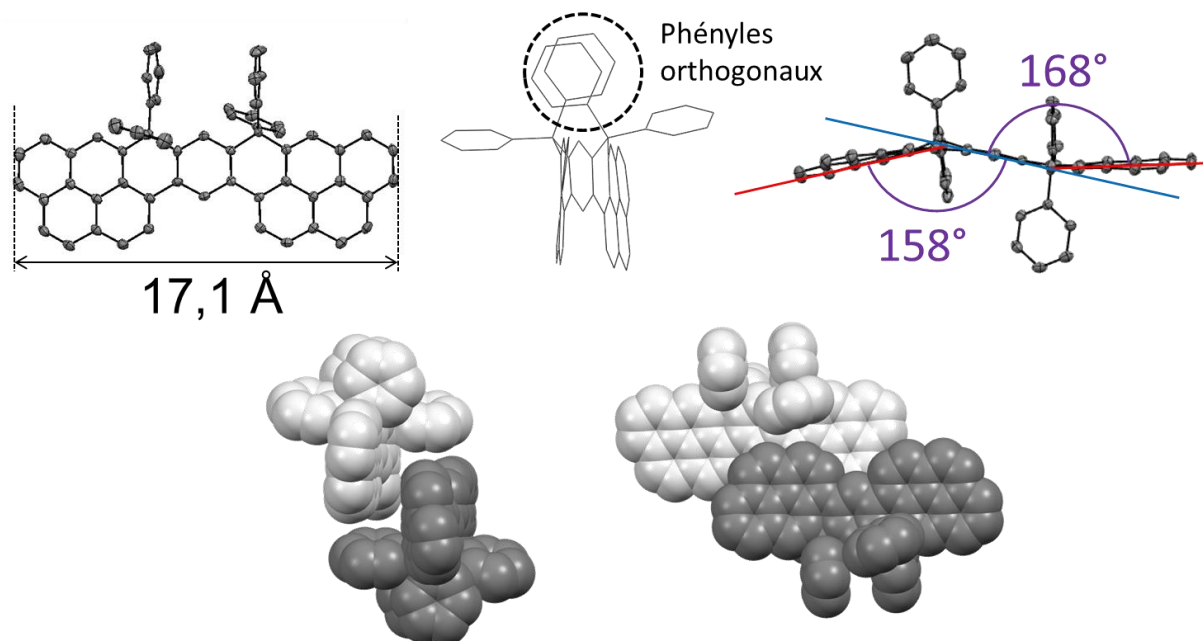


Figure 14. Structure cristallographique de **(H)**, représentée en ellipsoïde (50% de probabilité) et en "fil de fer", l'empilement de deux molécules est représenté en boules (R = rayon de Van Der Waals)

Dans **(H)** la longueur du dihydro-heptacène est de 17,1 Å (figure 14), ce qui représente une élongation considérable du système  $\pi$  principal par rapport au DSF-IF **(A)** (10,6 Å). A l'état solide le corps dihydro-heptacène n'est pas plan et adopte une forme en Z (droite, figure 14), on observe des angles de 158° et 168° (violet) entre les plans des unités pyrène (rouge) et le plan du phényle central (bleu). Les groupements phényles de **(H)** adoptent deux conformations: pour chaque pont, un des phényles s'orientera dans un plan orthogonal au DNH (phényles entourés, figure 14) et le phényle géminale s'orientera orthogonalement au premier. Par analogie avec le cyclohexane, les phényles dans le plan du DNH sont en position équatoriale (phényles entourés, figure 14), et ceux sur les côtés de la molécule sont en position axiale.

Bien que la structure cristallographique inclus une molécule de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , la formation de dimères à l'état solide est observée (figure 14, bas). Il existe donc des contacts ( $3,29 \text{ \AA}$ ) entre les atomes de carbones (rayon de Van Der Waals:  $1,70 \text{ \AA}$ )<sup>11</sup> de deux unités pyrènes.

La structure de **(H)** permet donc de visualiser des interactions intermoléculaires à l'état solide, les unités phényles ne causant pas un encombrement suffisant pour éloigner les molécules les unes des autres. C'est donc ce type d'interaction qui cause le décalage du spectre d'émission à l'état solide dans la région bleu-vert.

#### iv) Analyses thermiques

Des analyses d'ATG et de DSC ont été réalisées sur le TP-DNH **(H)**, ces analyses sont d'autant plus importantes que ce matériau sera le seul élément constitutif de l'EML. Du fait des propriétés thermiques de ce matériau, l'ATG a été enregistrée sur une gamme de température étendue ( $20^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ ) contre ( $20^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ ) pour les autres molécules rapportées dans ces travaux.

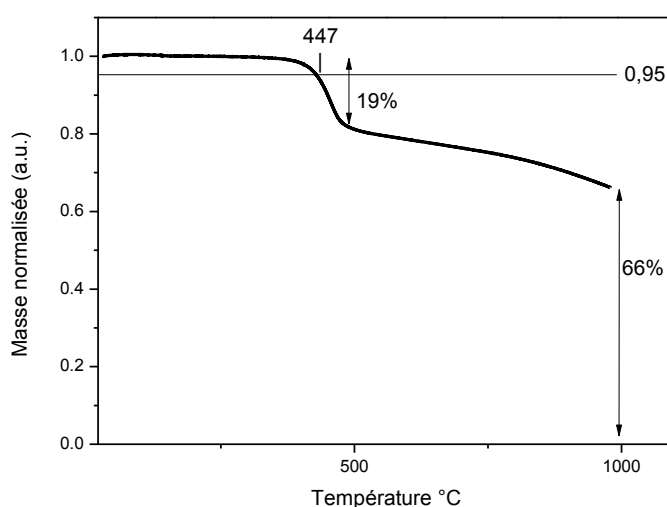


Figure 15. ATG et Td de (H)

Le thermogramme obtenu par ATG a une allure différente de ceux obtenus pour toutes les molécules précédemment décrites (figure 15). En effet, on n'observe plus une perte de masse complète mais le thermogramme est constitué d'un premier palier à partir de  $490^\circ\text{C}$  correspondant à une perte de 19% de la masse, soit  $153 \text{ g/mol}$  (19% de la masse molaire de **(H)** ( $807 \text{ g/mol}$ )). Après ce palier, l'augmentation de la température conduit à une perte en masse limitée permettant de conserver 66% de la masse initiale à  $1000^\circ\text{C}$ .



A l'inverse des thermogrammes d'ATG précédemment présentés, on observe ici une dégradation du matériau et non une sublimation. En effet, le premier pallier correspond à la perte de deux unités phényles ( $154,21 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et donc à la modification chimique du matériau. Le reste de la perte en masse ne se fait pas par paliers mais de manière continue, on peut donc conclure que le matériau se dégrade et qu'il ne se sublime pas.

La Td est mesurée à  $447^{\circ}\text{C}$  pour (**H**) et correspond à la température de décomposition du matériau et de celle de la molécule. Enfin, l'analyse par DSC n'a révélé aucune transition de phase.

Ce matériau est donc adapté à l'incorporation en OLEDs, l'EML aura une stabilité thermique suffisante pour résister aux conditions de fonctionnement de l'OLED. Cependant, aucune sublimation n'est observée pour ces molécules, ce qui pourrait causer des difficultés lors de l'élaboration du dispositif.

### C) Introduction des matrices dans l'EML des dispositifs

Afin de tester les capacités de couche émissive de **(H)**, deux dispositifs ont été préparés. Dans un premier temps une OLED multicouche a été élaborée en suivant l'architecture décrite dans le chapitre 2 (voir chapitre 2, I/D/i). Par la suite, un second dispositif monocouche a été préparé, dans cette diode un seul matériau doit assurer les fonctions de transport de charges et de luminescence. Ces dispositifs ont donc l'avantage de simplifier le processus de préparation de l'OLED et donc de réduire son coût de fabrication (voir chapitre 1, II/B/ii). L'architecture choisie est inspirée de celle utilisée par le groupe de Bryce en 2012 (figure 16).<sup>12</sup>

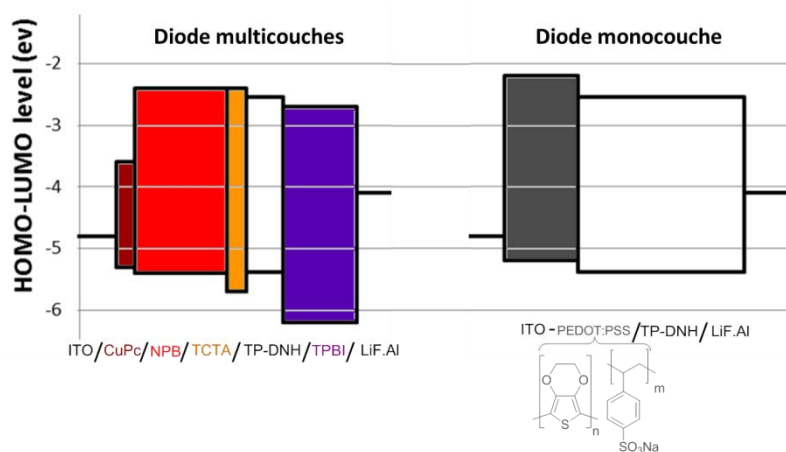


Figure 16. Structure et composants des dispositifs multicouches (gauche) et monocouche (droite)

La structure de la diode monocouche est donc composée de trois éléments:

- L'anode constituée d'ITO et d'un film de PEDOT:PSS (40 nm) déposé par spin-coating.
- La couche transportrice de charges et émissive, constituée uniquement de TP-DNH **(H)**.
- La cathode composée de 1,2 nm de LiF et d'aluminium.

La préparation des dispositifs s'est avérée délicate du fait de la difficulté de sublimer la molécule sans provoquer une dégradation du matériau. Ce point avait été entrevu lors de l'étude des propriétés thermiques du matériau, car à l'inverse de tous les matériaux précédemment étudiés aucune sublimation de **(H)** n'était observée en ATG.

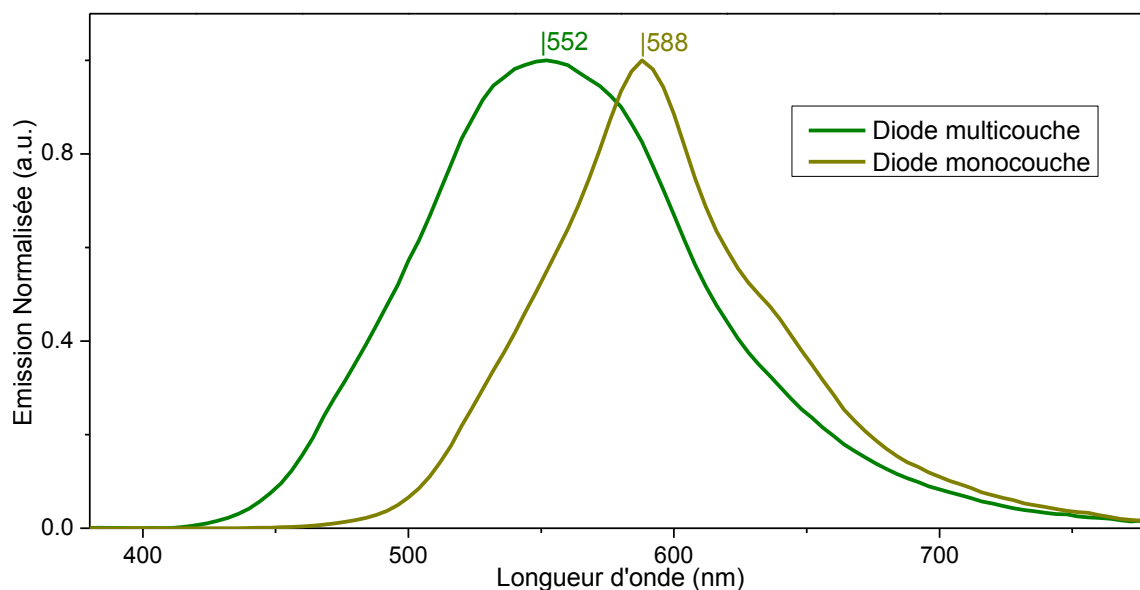


Figure 17. Spectres d'EL des dispositifs à base de (H) à  $J = 15 \text{ mA/cm}^2$

Le spectre de la diode multicouche est constitué d'une bande large centrée à 552 nm, alors que celui de la diode monocouche est plus fin et son maximum est à 588 nm (figure 17). Dans ces deux cas de figure, on observe un grand décalage bathochrome entre les spectres d'EL et ceux de (H) à l'état solide ( $\lambda_{\text{em}} = 473 \text{ nm}$  et  $499 \text{ nm}$ ). Ainsi, l'émission de la diode multicouche est verte et celle de la diode monocouche est jaune.

L'EL de la diode monocouche ne pouvant être que celle de (H), l'émission de la diode multicouche n'est pas uniquement due à (H), mais probablement à des exciplexes formés aux interfaces avec les couches adjacentes (TCTA ou TPBI).

Tableau 3. Grandeurs caractéristiques des dispositifs à base de (H)

Dispositif	Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x,y)	$L_{\text{max}}$ (cd/m <sup>2</sup> ) ( $J^b$ )
	$L = 1^a$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	
Multicouche	4,1	2,0	2,5	1,2	1,2	1,0	0,38; 0,51	1800 (170)
Monocouche	6,4	0,3	0,7	0,1	0,2	0,3	0,51; 0,48	980 (230)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

Les grandeurs caractéristiques des deux dispositifs sont présentées dans le tableau 3. Les tensions de seuil sont assez faibles pour les deux dispositifs (4,1 V pour le multicouche et 6,4 V pour le monocouche), on note cependant que l'injection est défavorisée dans le dispositif monocouche. De plus, les tensions de seuils sont assez proches pour les deux dispositifs, ce qui indique que l'injection des charges entre les électrodes et (H) n'est pas très défavorisée.

L'efficacité de la diode multicouche est assez limitée avec 1,0% d'EQE, une efficacité similaire avait été obtenue pour les diodes non dopées basées sur la matrice SPA-DAF (EQE = 1,0 %), alors que cette dernière est un très mauvais émetteur (rendement quantique de 0.1% dans le cyclohexane). Cependant cette architecture de diodes ayant été développée pour les PhOLEDs, il est normal que les performances ne soient pas très bonnes.

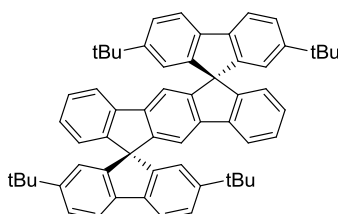


Figure 18. Structure du DSF(tBu)<sub>4</sub>-[1,2-*b*]-IF intégré à une diode bicouche dans les travaux de thèse de D. Thirion

Du fait de l'absence dans la littérature de dispositifs monocouche intégrant des molécules purement hydrocarbonées, la comparaison des performances des diodes est délicate. Comme point de comparaison nous utiliserons donc une diode monocouche analogue (ITO/PEDOT:PSS/EML/Ca) préparée lors de la thèse de D. Thirion utilisant le DSF(tBu)<sub>4</sub>-[1,2-*b*]-IF (figure 18). Cette diode émet dans la région violet-bleu et possède une tension de seuil de 13,3 V et la luminance maximale est de 1,4 cd/m<sup>2</sup> pour une densité de courant de 300 mA/cm<sup>2</sup>. Le dispositif basé sur (**H**) est donc beaucoup plus performant avec une tension de seuil à 6,4 V et une luminance maximum de 980 cd/m<sup>2</sup> à 230 mA/cm<sup>2</sup>. Cependant l'émission de la diode monocouche (**H**) est dans la région jaune-orange et ne correspond pas à l'objectif d'émetteur bleu fixé en début de chapitre. Une évolution de la couleur d'émission du TP-DNH du bleu à l'orange est donc observée lorsque l'environnement du TP-DNH est modifié (figure 19). En effet, TP-DNH émet une couleur (i) bleue foncée dans le cyclohexane (0,15; 0,06), (ii) verte à l'état solide (0,30; 0,42), (iii) verte-jaune dans la diode multicouches (0,38; 0,51) et enfin (iv) jaune-orange dans la diode monocouche (0,51;0,48).

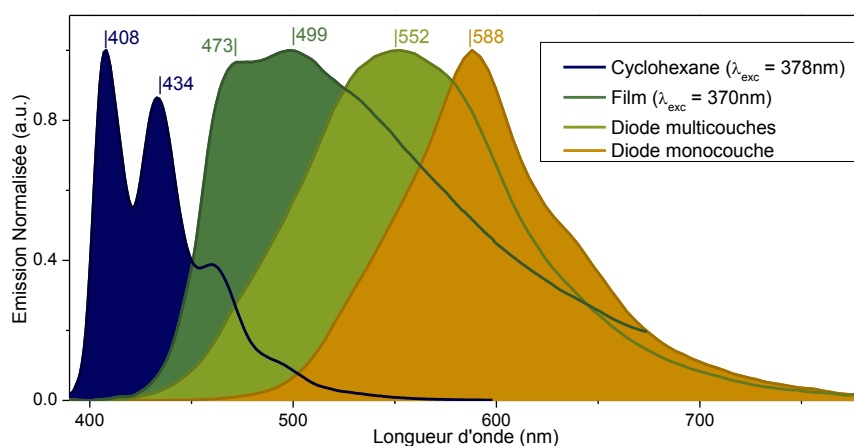


Figure 19. Spectres d'émission de (H) en solution, à l'état solide et dans des dispositifs à  $J = 15 \text{ mA/cm}^2$

Pour conclure, ces études ont permis de mettre en évidence que le TP-DNH est un bon émetteur et que les performances de la diode monocouche sont encourageantes. Cependant une forte variation de la couleur d'émission a été observée entre la solution et le dispositif monocouche. Ainsi, la plateforme TP-DNH est intéressante mais des changements structuraux (développés dans les perspectives) sont à prévoir afin de limiter le décalage bathochrome observé entre les spectres en solution et les spectres d'EL des diodes.

## II) Partie 2 $\pi$ -1spiro

Dans cette dernière partie, l'objectif est également de synthétiser une molécule hydrocarbonée fluorescente d'architecture 2 $\pi$ -1spiro. Dans le cas de molécules fluorescentes, l'architecture 2 $\pi$ -1spiro a deux avantages :

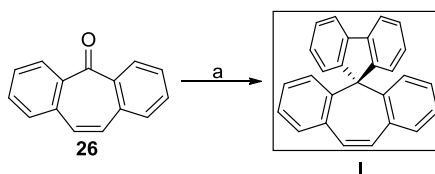
- La réduction des interactions intermoléculaires qui rendent le contrôle de la couleur émise difficile, comme nous l'avons vu dans la partie précédente.
- Le maintien des bonnes propriétés thermiques, c'est-à-dire aucune transition vitreuse ni dégradation dans la gamme de température de fonctionnement du dispositif.

Cependant dans le chapitre 3, nous avons vu que la séparation de la HOMO et de la LUMO sur les deux systèmes  $\pi$  conduisait à de faibles rendements quantiques. Notre but étant d'obtenir un émetteur bleu le plus performant possible, une attention particulière doit être apportée au design moléculaire afin d'éviter cette séparation spatiale des orbitales frontières. Concrètement les fragments constituant la molécule doivent être choisis de sorte que les densités électroniques de la HOMO et la LUMO soient sur un seul fragment. Structuellement cela se traduit par le fait que l'un des fragments doit avoir un gap plus faible que l'autre, autrement dit qu'un des fragments soit plus conjugué que l'autre.

Une combinaison fluorène (F) / dibenzosubérène (DBS) a été choisie, le chemin de conjugaison étant plus étendu dans le DBS que dans le fluorène grâce à la double liaison supplémentaire entre les deux unités phényles. De ce fait les calculs DFT & TD-DFT préliminaires à la synthèse, ont montré la localisation des orbitales frontières sur le fragment DBS ainsi qu'une première transition à haute force d'oscillateur ( $f > 0,2$ , figure 23). Ces analyses ont donc permis de valider cette architecture et la synthèse du spirofluorène-dibenzosubérène (**I**) a été envisagée.

### A) Synthèse

En 2006, le groupe de Chen a rapporté la synthèse de (**I**), qu'ils utilisaient comme intermédiaire de synthèse mais sans en avoir étudié les propriétés. Une synthèse similaire a été adaptée de ces travaux et est présentée dans le schéma 2.



a) 2-iodo-biphényle, nBuLi, THF de -80°C à 20°C puis HCl, AcOH reflux 85%.

Schéma 2. Synthèse du SF-DBS (I)

Une solution de dibenzosubérone (**26**) dans le THF est ajoutée au 2-biphényllithium, préalablement formé par ajout de nBuLi sur le 2-iodobiphényle à -80°C. L'intermédiaire alcool formé dans cette réaction de substitution nucléophile est ensuite cyclisé par de l'acide chlorhydrique dans l'acide acétique à reflux. Après purification par colonne de chromatographie sur gel de silice, (**I**) est isolé avec un rendement de 85%.

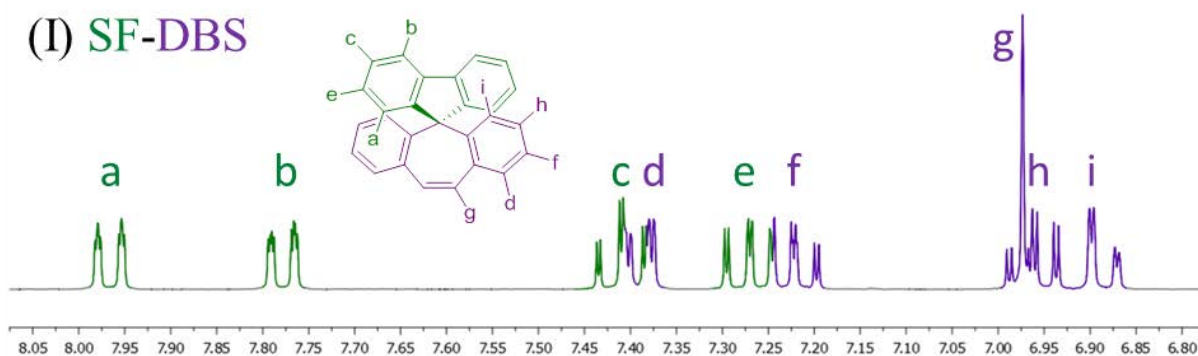


Figure 20. Spectre RMN  $^1\text{H}$  de (I) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

L'étude menée par spectroscopie RMN montre que les signaux du DBS ("d", "f", "g", "h", et "i") sont plus blindés que ceux du fluorène ("a", "b", "c" et "e", figure 20). La principale particularité vient du déplacement chimique du signal "a" (8,0 ppm) correspondant à un proton du fluorène. Dans le spirobifluorène (SBF), le signal du proton correspondant à "a" a un déplacement chimique de 6,8 ppm.<sup>13</sup> Le signal "a" est donc fortement déblindé quand le proton correspondant est proche d'un DBS (SF-DBS) que quand il est à proximité d'un fluorène (SBF). On observe donc un effet inverse entre les cycles à 5 atomes (blindage) et les cycles à 7 atomes (déblindage), les protons adjacents étant plus déblindés dans le cas du cycle à 7 atomes.

Aucune fusion n'est observée pour cette molécule, seule une dégradation intervient lorsque la température dépasse les 276°C. Par chromatographie sur couche mince on observe que (**I**) migre de la même manière que le DSF-IF (**A**) ( $R_f \sim 0,5$  /% AcOEt : 95 % Pentane). Le SF-DBS est soluble dans les solvants organiques couramment utilisés au laboratoire ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) avec une solubilité maximale atteinte dans le THF vers 20 g/L.

## B) Etude des propriétés

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de cette partie, les propriétés de cette molécule seront imposées par l'unité DBS. Du point de vue structural, l'unité DBS ressemble à celle de l'*o*-terphényle (oTP) (figure 21), la principale différence étant la double liaison C=C dans le SF-DBS qui est une liaison aromatique dans l'oTP.

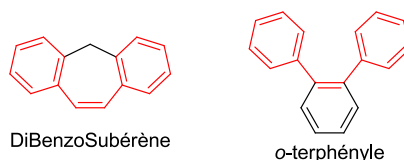


Figure 21. Structure du DBS et de l'*o*-terphényle

Dans ces études nous comparerons les propriétés photophysiques de (I) et de l'oTP, afin d'observer les différences de propriétés entre une double liaison et une liaison aromatique.

### i) Etude des propriétés photophysiques

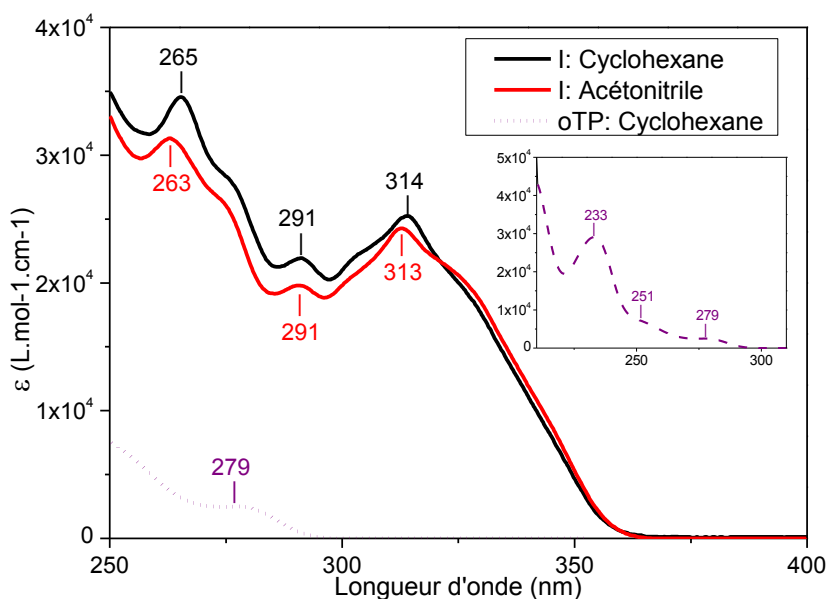


Figure 22. Spectres d'absorption UV-vis du SF-DBS (I) et de l'oTP (insert)

Dans le cyclohexane, le spectre d'absorption de (I) est constitué de trois bandes d'absorption peu structurées à 314 nm, 291 nm et 314 nm (figure 22), son gap optique est estimé à 3,44 eV. Le spectre d'émission de l'*o*-terphényle est constitué de trois bandes déstructurées à 279 nm, 251 nm, et 233 nm, son écart HOMO/LUMO est estimé à 4,23 eV



(insert, figure 22). On a donc une grande différence entre les propriétés du DBS et de l'oTP, le gap étant beaucoup plus contracté dans le cas du DBS.

Tableau 4. Propriétés d'absorption de (I) et de l'oTP<sup>4</sup>

Molécule	Milieu	$\lambda_{\text{ABS}}$ (nm) [ $\epsilon$ ( $10^3 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )]	gap <sub>OPT</sub> (eV)
I	Cyclohexane	314 (25); 291 (22); 265 (35)	3,44
	Acétonitrile	313 (24); 291 (20); 263 (31)	3,44
oTP	Cyclohexane	279 (2,5); 251 (21); 233 (29)	4,23

Le composé (**I**) étant un dérivé purement hydrocarboné apolaire, on n'observe qu'une très légère influence de la polarité du milieu sur le spectre d'absorption (figure 22).

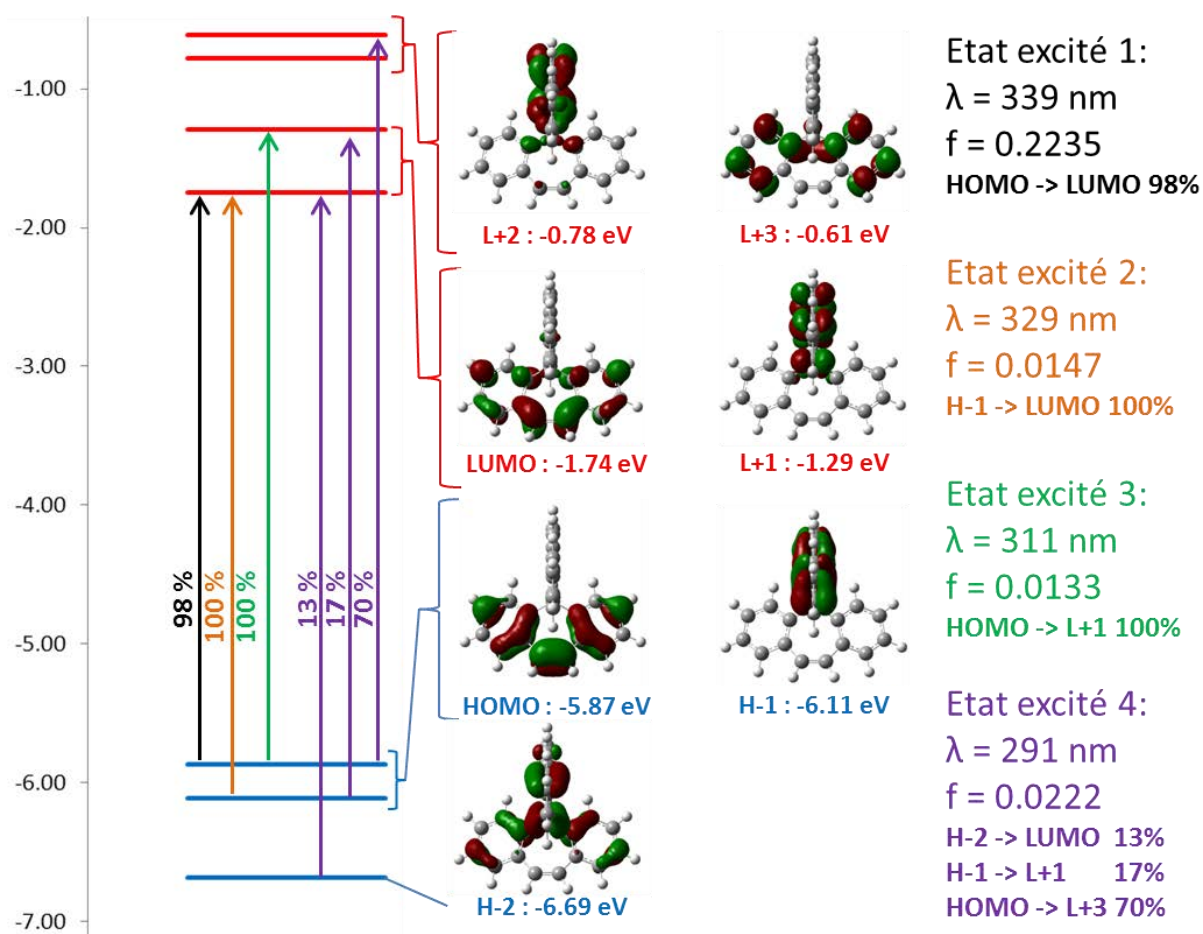


Figure 23. Diagramme des orbitales frontières de (I), et de ses 4 premières transitions électroniques. calculées par DFT et TD-DFT (B3LYP / 6-311+G(d,p)), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de  $0,04 [\text{e bohr}^{-3}]^{1/2}$

Les études théoriques par DFT et TDDFT (B3LYP / 6-311+G\*\*) montrent une première transition à 339 nm de nature HOMO/LUMO avec une force d'oscillateur 0,22 (état excité 1, figure 23). Les densités électroniques de la HOMO et de la LUMO étant centrées

sur l'unité DBS, il y a un bon accord avec le spectre d'absorption dont la première transition (319 nm) est intense et attribuée à l'unité DBS. Les autres états excités calculés (états excités 2 et 3) ont des forces d'oscillateur faibles ( $f < 0,03$ ) car ils impliquent des transitions à travers l'espace entre le DBS et le F (H-1/LUMO; HOMO/L+1). Cependant, le fait que les forces d'oscillateur soient non nulles implique un certain recouvrement entre les orbitales du fluorène et celles du DBS, malgré l'architecture  $2\pi$ -1spiro. Ceci pourrait permettre de développer des molécules d'architecture D-spiro-A dérivés du SF-DBS dans lesquels les rendements quantiques pourraient être non négligeables.

Les calculs théoriques ont montré que les propriétés photophysiques de **(I)** étaient principalement dues à une transition HOMO-LUMO au sein de l'unité DBS. Cette attribution des propriétés à l'unité DBS coïncide avec les résultats expérimentaux obtenus en absorption, mais également avec l'étude des propriétés d'émission comme nous le verrons ci-dessous.

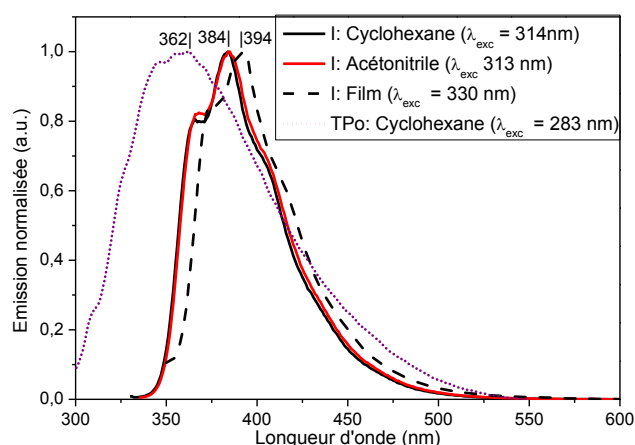


Figure 24. Spectres d'émission du SF-DBS (**I**) et de l'oTP

Le spectre d'émission de **(I)** est légèrement structuré, une bande principale à 384 nm ainsi qu'un épaulement à 368 nm. Son rendement quantique est de 81%, c'est donc un très bon émetteur violet.

L'émission de l'oTP est constituée d'une bande totalement déstructurée centrée à 362 nm. L'émission de cette molécule est assez particulière puisque qu'elle est issue de la formation d'un excimère intramoléculaire. L'émission est donc plus décalée vers les hautes longueurs d'onde que ce qu'attendu ( $\lambda_{\text{max}} = 339$  nm pour les *para* et *meta* terphényle) pour une molécule avec ce chemin de conjugaison. Cependant même en considérant cette particularité l'émission de l'oTP se fait à des énergies supérieures à celle de **(I)**. Ces mesures d'émission confirment donc la contraction du gap dans le SF-DBS **(I)** par rapport à l'oTP.

Comme pour l'absorption, les spectres d'émission de **(I)** n'évoluent pas avec la polarité du solvant. Le spectre d'émission à l'état solide de **(I)** présente la même allure que celle des spectres en solution avec un décalage de 10 nm vers les hautes longueurs d'onde. L'architecture 2 $\pi$ -1spiro empêche donc une altération des propriétés d'émission à l'état solide.

Pour conclure, le composé **(I)** est un bon émetteur violet en solution et à l'état solide. Etant donné qu'un décalage bathochrome est toujours observé entre les spectres d'émission et les spectres d'EL, il est raisonnable de penser que l'EL des dispositifs préparés à partir de **(I)** se situe dans la région bleue.

## ii) Etude des propriétés électrochimiques

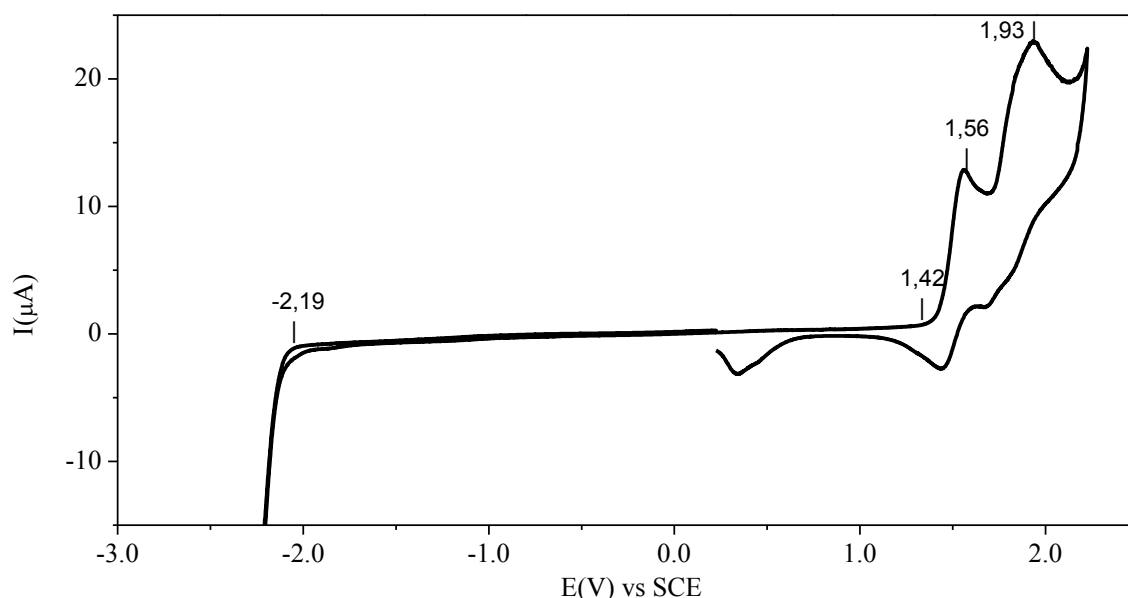


Figure 25. Voltammogrammes de réduction (gauche) et d'oxydation (droite) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_4\text{NPF}_6, 0,2\text{M})$  de **(I)** ( $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ), électrode de travail: disque de platine de 1mm de diamètre, vitesse de balayage à 100 mV/s

En oxydation, **(I)** présente deux vagues irréversibles dont les maxima sont à 1,56 V et 1,93 V. A partir du potentiel de seuil d'oxydation mesuré à 1,42 V, le niveau de la HOMO est calculé à -5,82 eV.

En réduction, **(I)** ne présente pas de vagues de réduction dans les conditions utilisées ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Bu}_4\text{NPF}_6, 0,2\text{M}$ ). Cependant, à partir du potentiel de seuil de réduction mesuré à -2,19 V, le niveau de la LUMO est calculé à -2,21 eV.

Par comparaison au SBF (HOMO: -5,94 eV / LUMO: -1,89 eV),<sup>14</sup> dans **(I)** on observe une hausse du niveau d'énergie la HOMO de 0,12 eV et une baisse du niveau d'énergie de la

LUMO de 0,32 eV. Donc, le remplacement du fluorène par le DBS renforce principalement l'affinité électronique du système  $\pi$ .

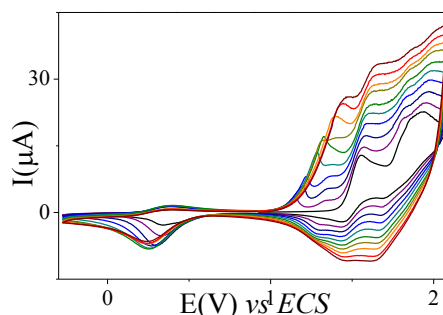


Figure 26. Polymérisation de (I), observée par 10 CVs successives entre -0,3 V et 2,1 V, dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$

Lorsque les potentiels appliqués dépassent ceux de la seconde vague d'oxydation (1,93 V), on observe une polymérisation, détectée par une augmentation du courant à chaque balayage et le recouvrement de l'électrode par un dépôt insoluble (figure 26). Un nouveau système d'oxydation apparaît à potentiel moins anodique que le seuil d'oxydation du SF-DBS. Le potentiel de seuil d'oxydation de ce dépôt est mesuré à 1,20 V, le niveau de la HOMO est donc calculé à -5,60 eV (-5,82 eV pour (I)). Le fait qu'il faille attendre la seconde oxydation pour polymériser permet de penser que la polymérisation se fait par les unités fluorènes étant donné que des polymérisations similaires sont observées dans les dérivés du fluorène comme le SBF.<sup>14</sup>

### iii) Structure cristallographique

Des monocristaux de SF-DBS ont été obtenus par diffusion gazeuse de pentane dans une solution dans le  $\text{CDCl}_3$ . Dans ces conditions, (I) cristallise dans un système monoclinique constitué d'une seule molécule.

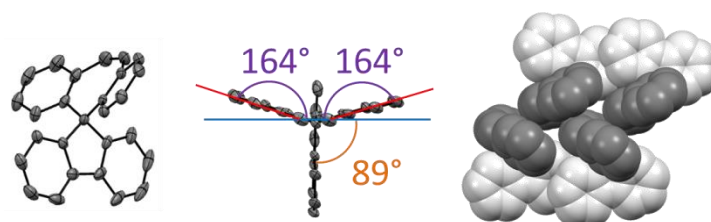


Figure 27. Structure cristallographique de (I), représentée en ellipsoïde (50% de probabilité) et en "fil de fer", l'empilement de (I) est représenté en boules (R = rayon de Van Der Waals, DBS: noir, F: blanc)

Les particularités structurales du SF-DBS sont principalement dues à l'unité DBS. Par exemple, pour les deux cycles benzéniques du DBS, on observe un angle de 164° (violet,

figure 27) entre les plans des benzènes et celui du cycloheptane central. Du fait de l'architecture  $2\pi$ -1spiro, les deux fragments DBS et F sont orthogonaux ( $89^\circ$ , orange), ce qui confirme la rupture de conjugaison entre les deux fragments.

L'absence de solvant dans la structure permet l'analyse de l'empilement de ces molécules. Dans ces conditions de cristallisation, les molécules s'agencent de façon linéaire et forment des enchainements d'unités DBS (figure 27, droite). On observe alors des contacts C-H (2,84 eV) entre les unités DBS (rayon de Van Der Waals de C: 1,70 Å). A la vue des propriétés d'émission à l'état solide, l'empilement observé dans la structure cristallographique ne provoque qu'une perturbation mineure de l'émission.

#### iv) Analyses thermiques

L'analyse de (I) en ATG (figure 28) montre que le matériau se décompose à  $235^\circ\text{C}$ , probablement par sublimation. A noter que la température de décomposition du SBF est de  $234^\circ\text{C}$ ,<sup>14</sup> les stabilités thermiques de ces deux matériaux sont donc très proches. De plus, aucune transition vitreuse n'est observée pour le SF-DBS, comme pour le SBF.

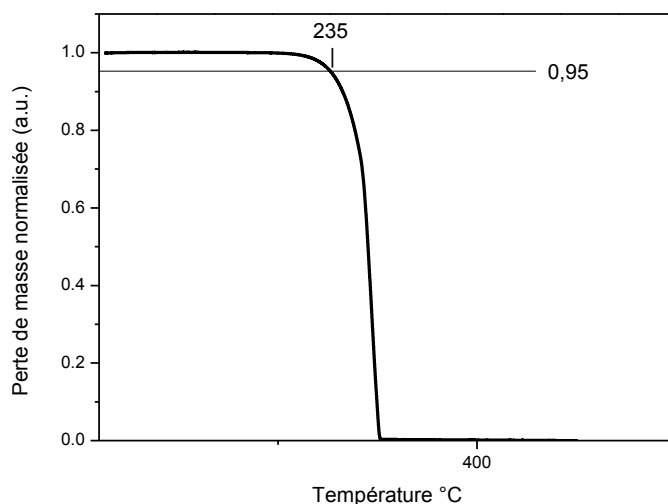


Figure 28. ATG et Td de (I)

Pour conclure les analyses thermiques n'ont permis de détecter aucun paramètre qui viendrait compromettre la stabilité thermique de la couche émissive et donc de l'OLED.

### C) OLED fluorescentes à EML SF-DBS (I)

La molécule **(I)** a été intégrée comme couche émissive d'une OLED multicouche, L'architecture décrite dans le chapitre 2 étant conservée (voir chapitre 2, I/D/i). Ces résultats étant très récents, une seule architecture de diode a pu être réalisée.

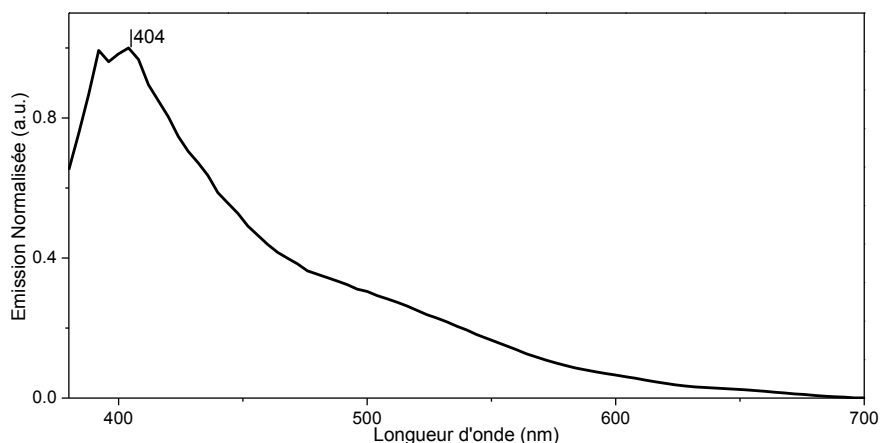


Figure 29. Spectres d'EL des dispositifs à base de (H) à  $J = 15 \text{ mA/cm}^2$

Le spectre d'EL du dispositif est présenté figure 29, on y retrouve principalement l'émission précédemment attribuée au TCTA. On n'observe donc pas l'émission de **(I)** ou celle-ci est confondue avec celle du TCTA.

Les performances sont donc similaires à celles observées pour les autres diodes non dopées présentées dans ces travaux, l'émetteur étant le TCTA (EQE = 0,4%). On peut toutefois noter une tension de seuil assez élevée (7,0 V), ce qui indique que l'injection des charges dans la couche émissive est assez difficile. Des performances similaires ont été enregistrées pour un dispositif utilisant du SBF à la place de **(I)** seule le  $V_{on}$  changeait (4,4 V). L'injection des charges est donc moins bonne dans la diode utilisant **(I)** que dans celle utilisant le SBF.

Tableau 5. Grandeurs caractéristiques du dispositif à base de (I)

Von (V)	LE (cd/A)		PE (lm/W)		EQE (%)	CIE (x;y)	$L_{max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) ( $J^b$ )
	$J = 1^a$	$J = 10^b$	$J = 1^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	$J = 10^b$	
7.0	0.4	0.4	0.1	0.1	0.4	0.20; 0.20	270 (140)

a) en cd/m<sup>2</sup>, b) en mA/cm<sup>2</sup>

Ces résultats préliminaires ne sont donc pas très encourageants car l'émission du TCTA est la seule observée. De plus, malgré un gap plus contraint que le SBF, l'injection des charges est mauvaise dans le matériau **(I)**. Un point positif est que la couleur d'émission doit rester proche de celle obtenue par film (394 nm) étant donné que la seule émission observée est dans la région du violet.

Pour conclure ces premiers résultats de diode à base de **(I)** ne sont pas très encourageants, le développement d'une architecture multicouche adaptée à une utilisation sans dopage est nécessaire. A la vue des tensions élevées nécessaires au fonctionnement de la diode, une intégration dans une diode monocouche n'est pas envisageable. Nous avons ici l'effet inverse du TP-DNH **(H)**, à savoir que la couleur d'émission semble conservée mais que les performances sont faibles.

### III) Bibliographie du chapitre

- (1) Liu, Z.; Qiu, J.; Wei, F.; Wang, J.; Liu, X.; Helander, M. G.; Rodney, S.; Wang, Z.; Bian, Z.; Lu, Z.; Thompson, M. E.; Huang, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2368.
- (2) Méhes, G.; Nomura, H.; Zhang, Q.; Nakagawa, T.; Adachi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11311.
- (3) <http://www.rtings.com/info/contrast-ratio-tvs>.
- (4) Berlman, I. B. In *Handbook of Florescence Spectra of Aromatic Molecules (Second Edition)*; Berlman, I. B., Ed.; Academic Press: 1971.
- (5) Liu, F.; Xie, L.-H.; Tang, C.; Liang, J.; Chen, Q.-Q.; Peng, B.; Wei, W.; Cao, Y.; Huang, W. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3850.
- (6) Hwang, S. J.; Kim, H. J.; Chang, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4588.
- (7) Kitamura, T.; Takaku, K.; Watanabe, T.; Yonekuta, Y.; Fujifilm Corporation, Japan . 2012, p 126pp.
- (8) Weigel, W.; Rettig, W.; Dekhtyar, M.; Modrakowski, C.; Beinhoff, M.; Schlüter, A. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5941.
- (9) Ko, S. H. In *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices, Chapter 2: Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene-Based Multiply Conjugated Shaped Light-Emitting Architectures: Toward Efficient Organic-Light-Emitting Diodes* 2011.
- (10) Geddes, C. D.; Lakowicz, J. R. *Advanced Concepts in Fluorescence Sensing: Part B: Macromolecular Sensing*, 2010.
- (11) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- (12) Linton, K. E.; Fisher, A. L.; Pearson, C.; Fox, M. A.; Pålsson, L.-O.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11816.
- (13) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Juillard, S.; Le Maux, P.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 145.
- (14) Thierry, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Metivier, R.; Poriel, C. *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 4156.



| Conclusion:

## Conclusions

Les travaux présentés dans ce mémoire s'intègrent dans la thématique des nouveaux matériaux pour l'organique électronique et plus particulièrement dans le domaine de la mise au point de couches organiques actives pour les diodes organiques fluorescentes (OLED) ou de couches organiques hôtes pouvant transférer leurs excitons vers des dopants phosphorescents pour des diodes organiques phosphorescentes à couche active "matrice hôte-dopant" (PhOLED).

Dans un premier temps, deux revues bibliographiques concernant (i) les matrices hôtes pour le dopant bleu (FIrpic) et (ii) la synthèse de dérivés dihydroindénofluorène ont été présentées pour situer le projet de recherche dans l'environnement scientifique actuel.

Ensuite, la préparation, l'étude des propriétés physicochimique et photophysiques et l'utilisation des nouveaux composés ont été présentées. Pour chaque nouveau matériau, nous avons particulièrement développé (i) les approches synthétiques et les mécanismes réactionnels, (ii) l'étude expérimentale et théorique des propriétés des molécules et des matériaux pour terminer par (iii) l'étude des performances des diodes dopées et/ou non-dopées.

Quelques résultats majeurs méritent d'être résumés ici. Dans un premier temps la synthèse de matrices hôte a été réalisée, la structure moléculaire a donc été adaptée pour conserver un haut  $E_T$ .

Nous avons développé plusieurs stratégies de synthèse pour permettre l'accès à des molécules d'architecture  $3\pi$ -2spiro dérivés du DHIF méta (**A**) et (**A'**). Ainsi, une première voie de synthèse (voie A) utilisant le méta-terphényl-diiodo comme intermédiaire a été mise en place suivie d'une seconde voie plus efficace utilisant un intermédiaire phényl-fluorénol (voie B). Ces deux voies de synthèse conduisent à la formation d'une molécule clé de ce travail, le difluorénol (**4**). La cyclisation de ce difluorénol conduit à un mélange d'isomères (**A**) et (**A'**) largement majoritaire en isomère (**A**). Une étude détaillée du mécanisme de cyclisation du difluorénol a permis de mettre en évidence les différents facteurs expérimentaux influençant la sélectivité (solvant, acide, température,...) et a permis de faire varier le ratio (**A/A'**) des deux isomères de 70/30 à 46/54. En s'appuyant sur la modélisation moléculaire, nous avons pu mettre en évidence que le ratio de formation des isomères est fixé lors de la première cyclisation et que la seconde cyclisation est régiosélective.

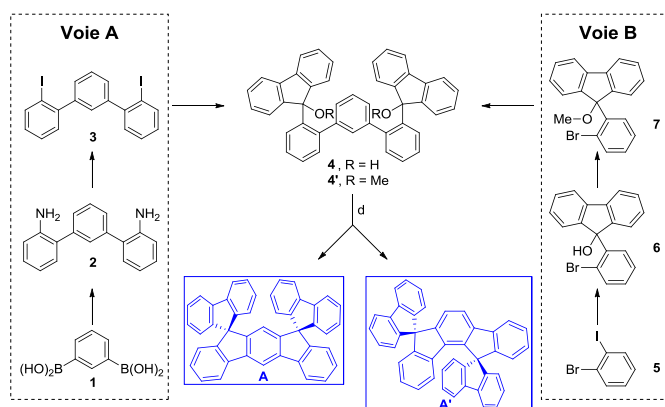


Figure 1. Voie d'accès aux dérivés DSF-IF du chapitre 2

Une autre partie de ce travail a consisté à synthétiser les composés **(B)** et **(B')** via les indénofluorène-dione **(11)** et **(11')**. Malgré plusieurs tentatives de séparation, les deux isomères **(11)** et **(11')** n'ont pas pu être isolés et seul l'isomère **(11)** a été obtenu. La molécule **(B)** a ensuite été synthétisée par réduction de **(11)**. La dicétone **(11)** a d'autre part permis d'obtenir les composés **(C)** et **(D)** possédant un corps DHIF substitué par deux groupements TX et TXO<sub>2</sub>.

Ces stratégies de synthèse se sont avérées efficaces, permettant l'accès à toutes les cibles à l'échelle du gramme, ce qui est essentiel pour l'incorporation dans des diodes électroluminescentes.

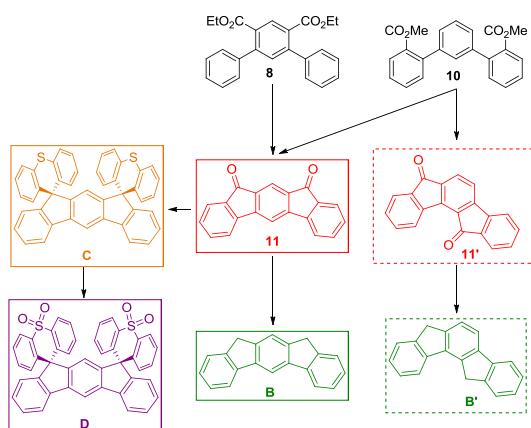


Figure 2. Voie d'accès aux dérivés DHIF du chapitre 2

La dernière partie de ce 2<sup>nd</sup> chapitre a consisté à synthétiser des dérivés à géométrie "syn" et "anti" basé sur un design D-spiro-A. Ainsi **(E)** et **(E')** ont pu être obtenus à partir du mélange de dicétones **(17)** et **(17')**.

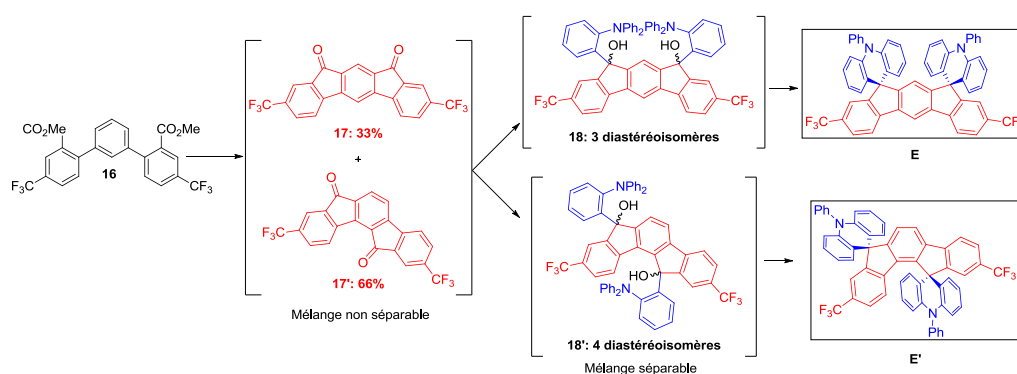


Figure 3. Voie d'accès au DHIF bipolaires (E) et (E')

Une stratégie d'accès similaire a été mise en place pour la synthèse des composés  $2\pi$ -1spiro du chapitre 3. Ainsi les réactions de couplage des cétones **20**, **22** ou **24** avec le 2-diphénylamino-phényllithium conduisent à **SPA-TXO<sub>2</sub>**, **SPA-SAF** et **SPA-DSO<sub>2</sub>F**, et avec le 2-(phénylsulfanyl)phényl lithium conduisent à **STX-TXO<sub>2</sub>**, **STX-SAF** et **STX-DSO<sub>2</sub>F**.

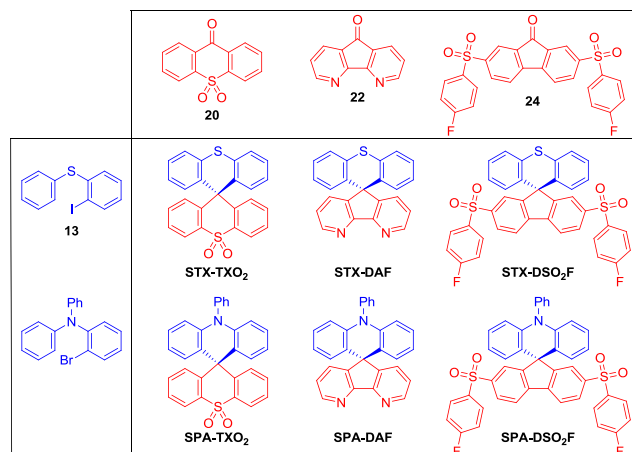


Figure 4. Voie d'accès aux dérivés  $2\pi$ -1spiro

Dans un second temps la synthèse d'émetteurs fluorescents a été réalisée. Ainsi, en suivant le mode opératoire développé pour les composés  $2\pi$ -1spiro, le SF-DBS (**I**) a été synthétisé par couplage de la dibenzosubérénone (**26**) avec le 2-biphényllithium.

Enfin, la synthèse du premier exemple d'une nouvelle famille d'émetteurs, le TP-DNH (**H**), a permis de mettre en évidence la régiosélectivité totale de cette fermeture de cycle (**25'**)

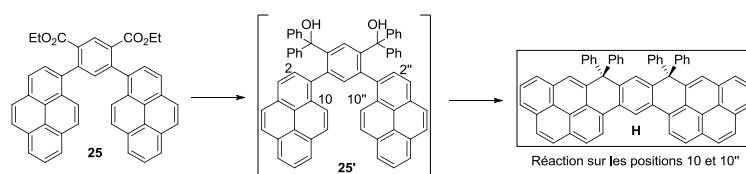


Figure 5. Voie d'accès à (H)

L'ensemble de ces molécules a été étudié par une batterie d'analyses en solution (photophysique, électrochimie) et à l'état solide (émission, analyses thermiques). Ces études ont permis de mettre en évidence deux comportements différents :

- Des molécules aux propriétés "classiques" dans lesquelles les orbitales frontières sont situées sur le même fragment (dérivés de DHIF **(A)**, **(A')**, **(B)**, **(C)** et **(D)** / TP-DNH **(H)** / SF-DBS **(I)**). Pour ces molécules, on observe de faibles déplacements de Stokes et des hauts rendements quantiques de fluorescence. Des molécules d'architecture D-spiro-A dans lesquels la HOMO est située sur l'unité riche et la LUMO est située sur le fragment électrodéficient. Ces molécules présentent des propriétés de solvatochromisme et leur rendement quantique de fluorescence est très faible. En électrochimie on observe l'oxydation de l'unité donneur et la réduction de l'unité acceptrice.

Tableau 1. Résumé des propriétés

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap <sub>elec</sub> (eV)	S <sub>I</sub> (eV)	E <sub>T</sub> (eV)	Td (°C)
A	-5,80	-1,75	4,05	3,58	2,77	359
A'	-5,86	-1,70	4,16	3,64	2,77	330
B	-5,72	-2,02	3,70	3,70	2,77	208
C	-5,71	-1,98	3,73	3,57	2,76	/
D	-6,04	-2,06	3,98	3,57	2,76	407
E	-5,36	-2,18	3,18	3,14	2,74	342
E'	-5,34	-2,16	3,18	3,09	2,74	334
F	-6,06	-2,18	3,88	3,55	2,74	286
STX-TXO <sub>2</sub>	-5,82	-2,00	3,82	3,66	3,06	261
SPA-TXO <sub>2</sub>	-5,42	-2,00	3,42	3,54	3,08	313
STX-DAF	-5,74	-2,34	3,40	3,56	3,03	258
SPA-DAF	-5,35	-2,31	3,04	3,20	2,98	296
STX-DSO <sub>2</sub> F	-5,82	-2,81	3,01	2,97	2,70	350
SPA-DSO <sub>2</sub> F	-5,42	-2,81	2,61	2,60	2,70	356
H	-5,39	-2,51	2,88	3,04	/	447
I	-5,82	-2,21	3,61	3,23	/	235

Les mesures des niveaux d'énergie mesurés par électrochimie nous ont permis de rendre compte de la facilité d'injection des charges dans le matériau. En effet, l'injection des charges sera facilitée si la molécule possède un gap contraint (haute HOMO et basse LUMO).

Ainsi en partant des DSF-IF **(A)** et **(A')** dont le gap électrochimique est supérieur à 4 eV, l'introduction de groupement attracteurs dans **(D)** et **(F)** a permis un abaissement de ce gap en dessous de 4 eV. De plus, l'ajout d'unités phényl-acridines sur le DHIF-CF<sub>3</sub> a permis de réduire la gap à 3,18 eV pour **(E)** et **(E')**.

Concernant les molécules 2 $\pi$ -1spiro du chapitre 3, nous avons mis en évidence que le gap électrochimique est directement lié à la force de l'accepteur. Ainsi ce gap varie de 3,82 eV pour **STX-TXO<sub>2</sub>** à 2,61 eV pour **SPA-DSO<sub>2</sub>F**.

Pour les molécules fluorescentes du dernier chapitre, cette baisse du gap s'est faite par augmentation de la conjugaison. Ainsi, le gap de **(H)** a été réduit de 1,17 eV par rapport au DSF-IF **(A)** et celui de **(I)** a été réduit de 0,44 eV par rapport au SBF.

Concernant l' $E_T$ , il reste quasiment identique pour les dérivés du DHIF (**(A)**, **(A')**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)**, **(E')**, et **(F)**) et varie de 2,74 eV à 2,77 eV. Pour les dérivés D-spiro-A nous avons montré que l' $E_T$  était imposé par le groupement accepteur : 3,06-3,08 eV pour TXO<sub>2</sub>, 2,98-3,03 eV pour DAF, et 2,70 eV pour DSO<sub>2</sub>F.

En parallèle aux caractérisations des molécules, les analyses thermiques ont mis en évidence une bonne stabilité thermique pour tous ces matériaux.

Le cahier des charges a donc été respecté, une diminution du gap HOMO-LUMO a été possible tout en conservant un  $E_T > 2,64$  eV ainsi que de bonnes stabilité thermiques.

Les études sur les dispositifs ont débuté par une optimisation de l'architecture initialement utilisée. Ainsi, l'introduction de TCTA et de TPBi a permis de multiplier les performances des diodes dopées par 4 par rapport à l'architecture non optimisée. Une architecture de référence a ainsi été mise au point et l'EML a été la seule variable : soit avec la matrice seule, soit la matrice dopée à l'Ir(ppy)<sub>3</sub>, ou enfin la matrice dopée au FIrpic.

L'intégration des DSF-IF a permis d'atteindre des performances satisfaisantes pour des dérivés purement hydrocarbonés. Par comparaison avec le mCP, le DSF-IF **(A')** a conduit à des diodes dopées (EQE = 13,0 % pour **(A')** + 10% Ir(ppy)<sub>3</sub> et 5,5% pour **(A')** + 20% FIrpic) d'efficacités proches de celles contenant du mCP (EQE = 13,6 % pour **(mCP)** + 10% Ir(ppy)<sub>3</sub> et 8,2% pour **(mCP)** + 20% FIrpic). Ces résultats viennent confirmer la possibilité de faire des diodes dopées avec des dérivés de DSF-IF comme matrice pour les dopants phosphorescents vert et bleu ciel.

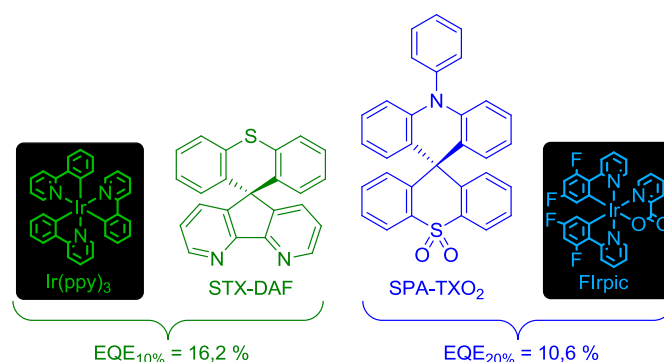


Figure 6. Meilleures matrices avec les dopants vert (Ir(ppy)<sub>3</sub>) et bleu-ciel (FIrpic)

L'utilisation de matrices d'architecture D-spiro-A a permis d'augmenter les performances et de dépasser celles des dispositifs utilisant le mCP. Ainsi les meilleurs dispositifs atteignent les 16,2% d'EQE en vert avec le **STX-DAF** et les 10,6% d'EQE en bleu-ciel avec le **SPA-TXO<sub>2</sub>** contre 13,6% en vert et 8,2% en bleu-ciel pour le mCP (figure 5).

Malheureusement l'architecture utilisée ne permet pas l'obtention de diodes non dopées performantes, l'émission étant principalement due à la présence de TCTA. Seule la diode monocouche à base de (**H**) présente des performances intéressantes, cependant une forte variation de la couleur d'émission est observée entre le spectre en solution ( $\lambda = 408$  nm, 434 nm) et le spectre d'EL de la diode monocouche ( $\lambda = 588$  nm).

## Perspectives

D'une manière générale, à la vue des résultats de cette thèse, il apparaît que le développement de nouvelles matrices ne permettra pas une augmentation significative des performances des OLEDs et PhOLEDs. En effet, de nombreux groupes rapportent des diodes Phosphorescentes dans lesquelles l'IQE est de 100%,<sup>1-3</sup> alors que les EQE dépassent rarement les 30%. Ceci indique que 100% des excitons se recombinent réellement dans l'EML, sont convertis en photons, mais que seulement 30% sortent de la diode. De ce fait, les principales améliorations pouvant permettre une réelle augmentation des performances se feront au niveau de la structure de la diode. L'objectif étant de réussir à guider les photons hors du dispositif. Concernant les diodes non dopées le développement d'une architecture adaptée est à prévoir afin d'estimer les performances des différents matériaux.

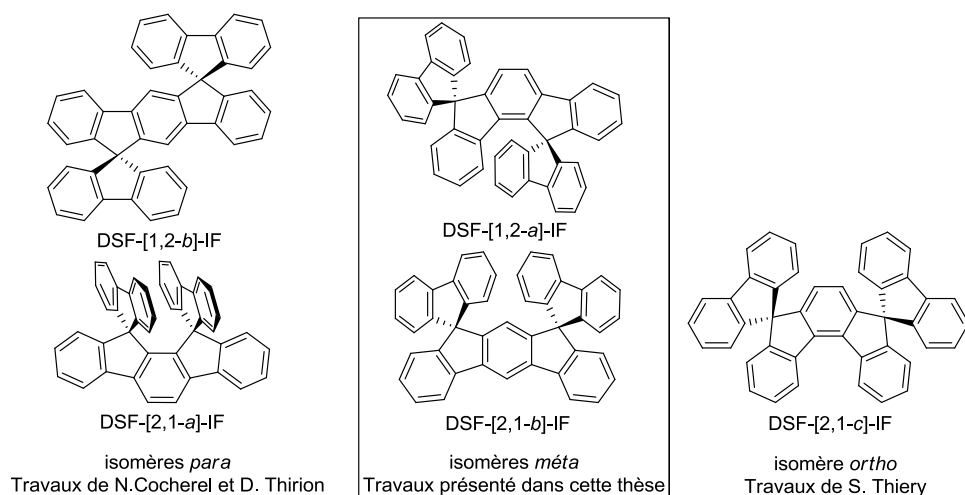


Figure 7. Dispirofluorène-indénofluorènes

Concernant la plateforme DSF-IF, les travaux de l'équipe ont conduit au cours des travaux de thèse de S. Thiery, débutée en 2012, à la synthèse du DSF-[2,1-*c*]-IF ortho "syn" (figure 6) a été réalisée. Ce 5<sup>ème</sup> et dernier isomère de la série a été étudié et a montré des propriétés photophysiques proches de celle du DSF-IF (**A'**) (méta anti) étudié dans le présent travail. Son  $E_T$  a été mesuré à 2,63 eV soit entre celui des dérivés méta ( $E_T = 2,77$  eV) et celui des dérivés para ( $E_T = 2,52$  eV). Ces derniers travaux viennent donc conclure les investigations démarrés par l'équipe en 2006 sur les dispirofluorène-indénofluorènes non substitués.

Sur le projet  $2\pi$ -Ispiro, un des points importants va être de tester les propriétés de ces molécules en TADF, et en particulier le **SPA-DSO<sub>2</sub>F** dont l' $E_T$  est supérieur au niveau du **S<sup>1</sup>**.



Ainsi des mesures de rendements quantiques en solution dégazées devraient être réalisées dans un premier temps, afin de voir si certaines molécules sont de bons émetteurs. Ensuite ces molécules pourraient être utilisées comme dopant dans des diodes électroluminescentes, afin d'exploiter leurs éventuelles propriétés de TADF.

Ensuite le développement de nouvelles matrices passera par l'utilisation de nouvelles unités. Par exemple, si l'utilisation du carbazole a été courante dans les 10 dernières années, les matrices les plus performantes utilisent aujourd'hui des pyridoindoles, qui ne sont utilisés que depuis 2013 dans la littérature (voir chapitre 1 II/A/iii).

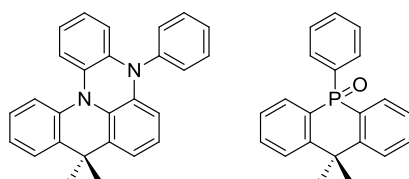


Figure 8. Exemples de nouveaux groupements donneur et accepteur

Ainsi, de nouveaux fragments donneurs et accepteurs pourraient être utilisés dans des molécules d'architecture D-spiro-A (figure 7). Une partie des travaux de thèse de S. Thiery inclut la préparation de composés D-spiro-A avec des groupements analogues aux exemples présentés.

Enfin, pour le TP-DNH (**H**) une étude du mécanisme serait intéressante afin de savoir s'il est possible de former un cycle à 5 atomes lors de la réaction et si les autres isomères (**G**) et/ou (**G'**) peuvent être formés (figure 8). Si tel est le cas une étude de l'influence du pont sur les propriétés serait intéressante.

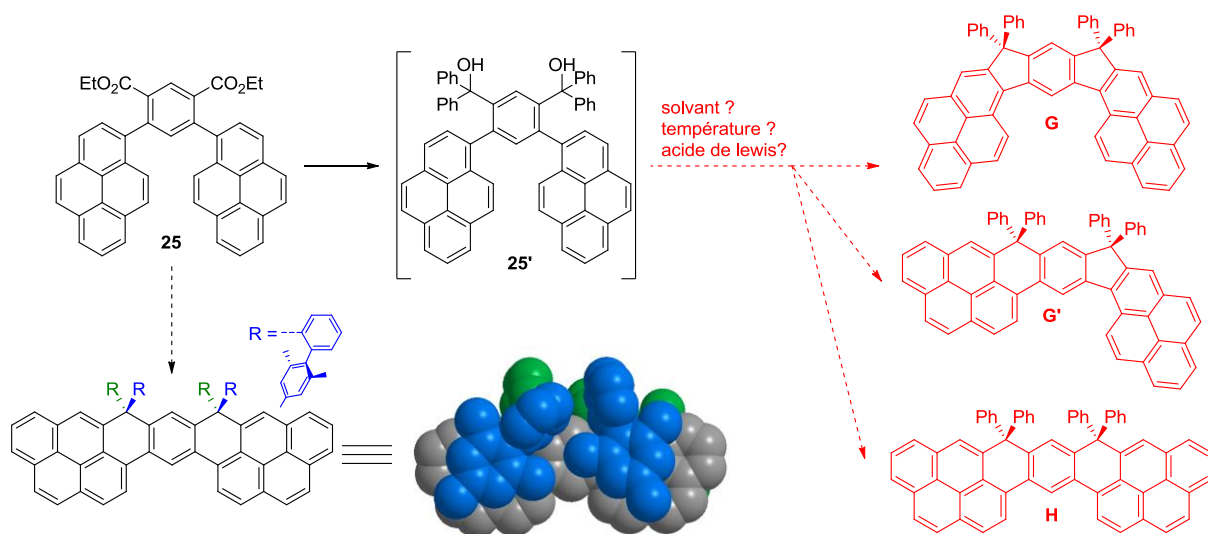


Figure 9. Modification de l'architecture du TP-DNH

Dans l'optique d'éviter la variation de la couleur d'émission à l'état solide deux changements structuraux sont envisageables, afin de limiter les interactions intermoléculaires. Ainsi, la substitution du phényle par une unité plus encombrante (**mésityl-phényle**, figure 9), ou la substitution de l'unité pyrène par un groupement moins étendu (**phénanthrène**, figure 10) devrait permettre de limiter ces interactions.

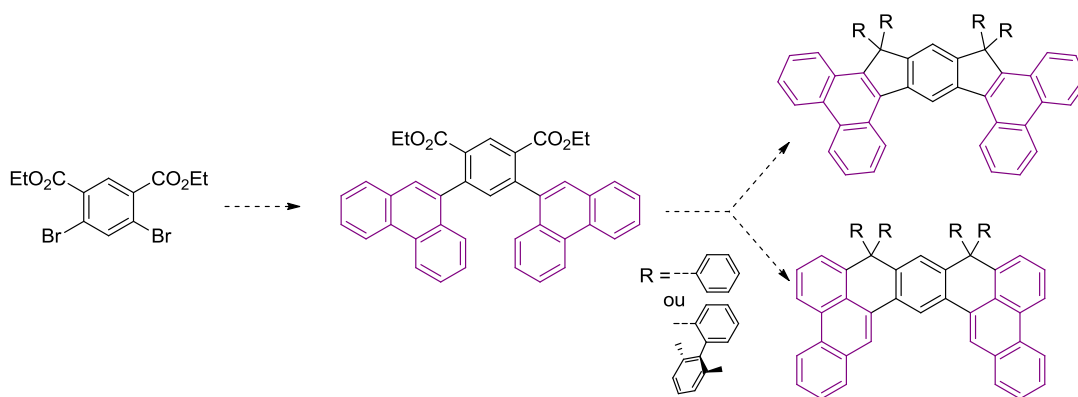


Figure 10. Voie d'accès aux dérivés phénanthrène

Enfin, l'objectif initial de la plateforme pyrène ponté était le développement de matériau transporteur d'électrons. Cependant, ce projet n'a pas pu être atteint à cause de l'insolubilité des dérivés cétones. Le développement de matériaux similaires possédant des chaînes solubilisantes  $C_9H_{19}$  (figure 11) seront développées lors des travaux de thèse de J-D. Peltier, débutée en octobre 2014. Le but étant d'obtenir des matériaux à basse LUMO, le développement de molécules similaires à lien *para*, plus conjugués, est également envisagée.

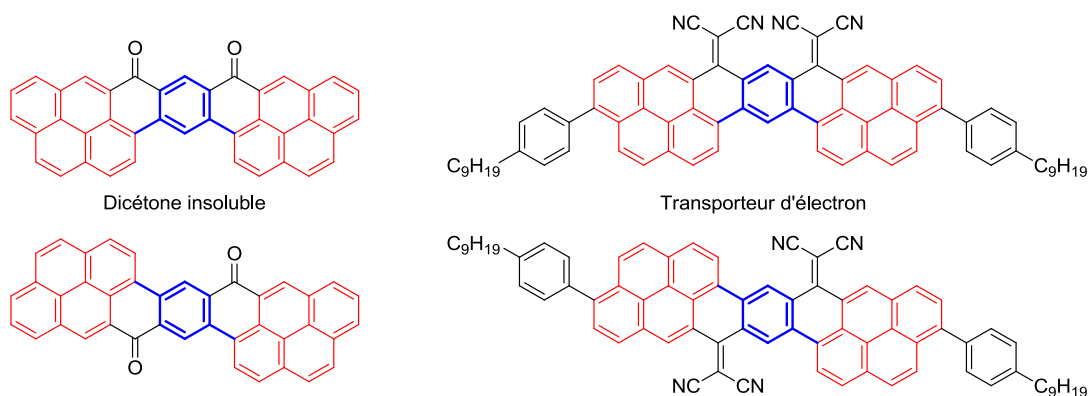


Figure 11. Dérivés DNH à pont dicyanovinylènes

- (1) Xiao, L.; Su, S.-J.; Agata, Y.; Lan, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1271.
- (2) Jeon, S.-O.; Yook, K. S.; Joo, C. W.; Lee, J. Y.; Ko, K.-Y.; Park, J.-Y.; Baek, Y. G. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 063306/1.
- (3) Wang, Q.; Ding, J.; Ma, D.; Cheng, Y.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 84.



## Annexes

## Chapter 1, matrices properties and references

### Electron-rich matrices :

matrix	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>T</sub> (eV)	T <sub>g</sub> (°C)	EQE (%)	reference
A	-6.12	-2.61 a	2.77	110	24	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2013 <sup>1</sup>
B	-5.90	-2.45 a	2.82	X	22	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2013 <sup>2</sup>
C	-5.68	-2.04	2.86	100	20	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2013 <sup>3</sup>
D	-5.70	-2.11	2.75	92	15	-
E	-5.69 b	-2.17 a	2.83	149	20	Z.-Q. Jiang <b>J. Mater. Chem. C</b> 2013 <sup>4</sup>
F	-5.74 b	-2.17 a	2.82	151	18	-
G	-5.91 b	-2.58 a	2.82	161	15	-
H	-5.94 b	-2.61 a	2.81	163	12	-
I	-6.30 b	-2.70 a	2.82	131	10	Z.-Q. Jiang <b>Organic Electronics</b> 2013 <sup>5</sup>
J	-5.42	-2.26	2.87	121	18	Y. Zhao <b>Organic Electronics</b> 2011 <sup>6</sup>
K	-5.40	-2.26	2.97	114	18	-
L	-5.34	-2.22	2.84	97	9	-
M	-5.30	-1.78	2.96	210	14	Y. Qiu <b>J. Mater. Chem</b> 2011 <sup>7</sup>
N	-5.36	-1.88	2.90	153	10	-
O	-5.21	-1.84	2.97	201	11	-
P	-5.29	-1.90	3.02	147	9	-
Q	-5.30	-2.11 a	2.85	368	13	J. Ding <b>Adv. Funct. Mater.</b> 2014 <sup>8</sup>
R	-5.31	-2.10 a	2.89	297	11	-
S	-5.44	-1.98 a	2.98	X	7	-
T	-5.24	-1.81 a	2.86	X	10	L. Duan <b>J. Mater. Chem.</b> 2012 <sup>9</sup>

X: missing data. ø: not mesurable. a)LUMO =HOMO+gap. b) UPS. c) Estimated by DFT

### Electrondeficient matrices :

matrix	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>T</sub> (eV)	T <sub>g</sub> (°C)	EQE (%)	reference
A1	-6.57 c	-2.82 c	2.78 c	127	18	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2010 <sup>10</sup>
B1	-7.10	-2.90	3.15	192	17	C.-H. Cheng <b>J. Mater. Chem.</b> 2009 <sup>11</sup>
C1	-6.50	-2.70	2.80	X	16	J.Y. Lee <b>Thin Solid Film</b> 2010 <sup>12</sup>
D1	-6.25 c	-0.74 c	3.00	Ø	7	H. Xu <b>Chem. Eur. J.</b> 2011 <sup>13</sup>
E1	X	X	2.72	105	4	J.Y. Lee <b>Chem. Mater.</b> 2010 <sup>14</sup>
F1	-7.20	-2.80 a	3.50	X	23	F. So <b>Appl. Phys. Lett.</b> 2008 <sup>15</sup>
G1	-7.20	-2.80 a	3.50	46	11	H. Y. Chu <b>Appl. Phys. Lett.</b> 2009 <sup>16</sup>
H1	-6.30 b	-2.40 a	2.89	100	15	C.-Y. Chuang <b>J. Mater. Chem.</b> 2007 <sup>17</sup>
I1	-6.32	-2.50 a	3.01	98	15	M.-K. Leung <b>Org. Lett.</b> 2012 <sup>18</sup>
J1	-6.31	-2.42 a	3.00	57	15	-
K1	-6.35	-2.46 a	3.06	87	10	-
L1	-6.37	-2.49 a	3.06	104	4	-
M1	-6.58 c	-1.88 c	3.11 c	Ø	22	H. Sasabe <b>Chem. Mater.</b> 2012 <sup>19</sup>
N1	-6.82	-2.35	2.79	75	10	K.-T. Wong <b>J. Mater. Chem.</b> 2012 <sup>20</sup>
O1	-6.77	-2.30	2.82	Ø	8	-

X: missing data. ø: not mesurable. a)LUMO =HOMO+gap. b) UPS. c) Estimated by DFT

### Bipolar matrices, from A2 to N3 :

## Chapter 1, matrices properties and references

matrix	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>T</sub> (eV)	T <sub>g</sub> (°C)	EQE (%)	reference
A2	-6.25	-2.79 a	2.77	X	30	J.Y. Lee <b>Adv. Mater.</b> 2013 <sup>21</sup>
B2	-6.09	-2.58 a	2.75	X	28	-
C2	-5.75	-2.31	2.74	97	30	J.Y. Lee <b>Chem. Mater.</b> 2013 <sup>22</sup>
D2	-6.06	-2.43	2.72	79	26	-
E2	-6.08	-2.40	2.82	69	24	-
F2	-6.05	-2.57 a	2.73	149	22	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2013 <sup>23</sup>
G2	-6.10	-2.52 a	2.89	X	26	J.Y. Lee <b>Adv. Mater.</b> 2013 <sup>24</sup>
H2	-6.05	-2.60	2.72	101	23	S.-J. Su <b>Chem. Mater.</b> 2011 <sup>25</sup>
I2	-6.18	-2.75	2.71	107	20	-
J2	-6.19	-3.02	2.69	108	20	-
K2	-6.15	-2.77	2.71	106	19	-
L2	-6.19	-3.06	2.64	107	14	-
M2	-6.23	-3.09	Ø	108	12	-
N2	-6.08 b	-2.60 a	2.71	102	22	-
O2	-5.99	-2.77 a	2.82	187	18	X.-H. Zang <b>Chem. Mater.</b> 2011 <sup>26</sup>
P2	-6.07	-2.78 a	2.83	188	13	-
Q2	-5.72	-2.33 a	2.84	Ø	11	L.-H. Xie <b>J. Mater. Chem. C</b> 2013 <sup>27</sup>
R2	-5.48	-2.20	2.91	148	7	P. Strohriegl <b>Organic Electronics</b> 2011 <sup>28</sup>
S2	-6.13	-2.64 a	3.00	X	22	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2011 <sup>29</sup>
T2	-5.72	-2.40 a	2.75	130	20	L. Wang <b>Organic Electronics</b> 2013 <sup>30</sup>
U2	-5.73	-2.23 a	2.68	135	11	-
V2	-5.83	-2.46 a	2.74	147	17	Z.-Q. Jiang <b>J. Mater. Chem. C</b> 2013 <sup>31</sup>
W2	-6.27	-2.69 a	3.07	143	17	L. Wang <b>J. Mater. Chem.</b> 2010 <sup>32</sup>
X2	-5.25	-1.67 a	3.03	163	16	-
Y2	-6.25	-3.00 a	2.81	X	15	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2011 <sup>33</sup>
Z2	-5.90 b	-2.54 a	2.90	168	15	J.Y. Lee <b>Organic Electronics</b> 2012 <sup>34</sup>
A3	-5.97 b	-2.59 a	2.90	122	10	-
B3	-5.63 c	-1.22 c	2.78	Ø	10	H. Xu <b>Chem. Mater.</b> 2011 <sup>35</sup>
C3	-5.60 c	-1.50 c	2.70	Ø	9	-
D3	-5.88 c	-0.93 c	2.86	Ø	9	-
E3	-5.96 c	-1.01 c	2.83	Ø	4	-
F3	-5.80	-2.24 a	3.03	97	26	C.-C. Wu <b>J. Mater. Chem.</b> 2012 <sup>36</sup>
G3	-5.63	-2.20 a	2.78	111	23	J. Li <b>J. Mater. Chem. C</b> 2012 <sup>37</sup>
H3	-5.62	-2.20 a	2.82	Ø	16	-
I3	-5.63	-2.19 a	2.78	98	15	-
J3	-5.62	-2.37 a	2.82	104	21	-
K3	-5.78	-2.41 a	2.75	127	19	Z.-Q. Jiang <b>J. Mater. Chem. C</b> 2013 <sup>31</sup>
L3	-5.70	-2.30 a	3.00	84	19	L. Wang <b>J. Mater. Chem.</b> 2012 <sup>38</sup>
M3	-5.60	-2.40 a	2.70	103	17	-
N3	-5.80	-2.40 a	2.80	Ø	14	-

X: missing data. ø: not mesurable. a) LUMO =HOMO+gap. b) UPS. c) Estimated by DFT

## Chapter 1, matrices properties and references

### Bipolar matrices, from O3 to D4 :

matrix	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>T</sub> (eV)	T <sub>g</sub> (°C)	EQE (%)	reference
O3	-5.80 b	-2.36 a	2.73	151	16	W.-Y. Hung <b>J. Mater. Chem.</b> 2011 <sup>39</sup>
P3	-5.62 b	-2.22 a	2.72	117	14	-
Q3	-5.27	Ø	2.69	102	16	C. Yang <b>Adv. Funct. Mater.</b> 2011 <sup>40</sup>
R3	-5.25	Ø	2.73	79	15	-
S3	-5.57	-2.20	2.71	185	13	W.-Y. Hung <b>J. Mater. Chem.</b> 2011 <sup>41</sup>
T3	-5.75	-2.50	2.75	147	12	W.-Y. Hung <b>Organic Electronics</b> 2012 <sup>42</sup>
U3	-5.70	-2.30	3.09	87	20	M.-K. Leung <b>Org. Lett.</b> 2013 <sup>43</sup>
V3	-5.70	-2.30	3.07	Ø	18	-
W3	-5.70	-2.30	3.09	Ø	18	-
X3	-5.30	-2.34	2.70	100	15	C. Yang <b>Adv. Funct. Mater.</b> 2011 <sup>40</sup>
Y3	-5.25	-2.26	2.72	77	11	-
Z3	-5.64	-2.50	2.62	125	13	D. Lumpi. <b>J. Mater. Chem. C</b> 2014 <sup>44</sup>
A4	-5.54	-2.30 a	3.00	168	27	J.-I. Hong <b>Adv. Mater.</b> 2012 <sup>45</sup>
B4	-5.30	-1.77 a	2.75	133	10	D. Ma <b>J. Mater. Chem. C</b> 2013 <sup>46</sup>
C4	-5.56	-2.17 a	2.76	129	7	-
D4	-5.61	-2.35 a	2.83	110	3	H. Shi <b>J. Mater. Chem. C</b> 2014 <sup>47</sup>

X: missing data. ø: not mesurable. a)LUMO =HOMO+gap. b) UPS. c) Estimated by DFT



## **Materials and methods**

### **Synthesis:**

Commercially available reagents and solvents were used without further purification other than those detailed below. THF was distilled from sodium/benzophenone prior to use. Light petroleum refers to the fraction with bp 40-60°C. Reactions were stirred magnetically, unless otherwise indicated. Analytical thin layer chromatography was carried out using aluminum backed plates coated with Merck Kieselgel 60 GF254 and visualized under UV light (at 254 and 360 nm). Chromatography was carried out using Teledyne Isco CombiFlash® Rf 400 (UV detection 200-360nm), over standard silica cartridges (Redisep® Isco standard (40 - 60µ) or Gold (20 - 40µ)). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded using Bruker 300 MHz instruments (<sup>1</sup>H frequency, corresponding <sup>13</sup>C frequency: 75 MHz); chemical shifts were recorded in ppm and J values in Hz. In the <sup>13</sup>C NMR spectra, signals corresponding to CH, CH<sub>2</sub> or Me groups, assigned from DEPT 135, are noted; all others are C. The residual signal for the CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> is 5.32 ppm for the proton and 54.00 ppm for the carbon, for the CDCl<sub>3</sub> is 7.26 ppm for the proton and 77.16 ppm for the carbon, for the THF-d<sub>8</sub> is 3.58 ppm and 1.73 ppm for the protons and 67.57 ppm and 23.37 ppm for the carbons, for the DMSO-d<sub>6</sub> is 2.50 ppm for the proton and 39.52 ppm for the carbon. The following abbreviations have been used for the NMR assignment: s for singlet, d for doublet, t for triplet and m for multiplet. High resolution mass spectra were recorded at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (Rennes) on (i) Bruker MicrO-Tof-Q II (Source: Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI - direct introduction (ASAP-Atmospheric Solids Analysis Probe) at a temperature of 30°C - positive mode) or on (ii) Waters Q-Tof II (source: electrospray (ESI)).

### **X Ray:**

The structure was solved by direct methods using the SIR97 program<sup>48</sup>, and then refined with full-matrix least-square methods based on F2 (SHELXL-97)<sup>49</sup> with the aid of the WINGX<sup>50</sup> program. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions.

### **Spectroscopic studies:**

Cyclohexane (AnalaR NORMAPUR, VWR), Toluene (Spectrometric grade 99,7%, Alfa Aesar), Chloroform (AnalaR, NORMAPUR, VWR), Ethyl Acetate (for analysis, Carlo Erba), Acetonitrile (Anhydrous for analysis, Carlo Erba), 2-Methylpentane (99+%, Alfa Aesar), Methylcyclohexane (>99.0%, TCI), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N solution in water (Standard solution, Alfa Aesar), and Quinine sulfate dihydrate (99+%, Alfa Aesar) were used without further purification. UV-visible spectra were recorded using a UV-Visible spectrophotometer SHIMADZU UV-1605. The optical gap was calculated from the absorption edge of the UV-vis absorption spectrum using the formula  $\Delta E^{\text{opt}} \text{ (eV)} = hc/\lambda$ ,  $\lambda$  being the absorption edge (in meter). With  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  ( $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) and  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ , this equation may be simplified as:  $\Delta E^{\text{opt}} \text{ (eV)} = 1239.84/\lambda \text{ (in nm)}$ . Photoluminescence spectra were recorded with a PTI spectrofluorimeter (PTI-814 PDS, MD 5020, LPS 220B) using a xenon lamp. Quantum yields in solution ( $\phi_{\text{sol}}$ ) were calculated relative to quinine sulfate ( $\phi_{\text{sol}} = 0.546$  in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N).  $\phi_{\text{sol}}$  was determined according to the following equation (1),

$$\phi_{\text{sol}} = \phi_{\text{ref}} \times 100 \times \frac{(T_s \times A_r)}{(T_r \times A_s)} \left[ \frac{n_s}{n_r} \right]^2 \quad (1)$$

where, subscripts s and r refer respectively to the sample and reference. The integrated area of the emission peak in arbitrary units is given as T, n is the refracting index of the solvent and A is the absorbance. 4 solutions of different concentration of the substrate ( $A < 0.1$ ) were prepared and 4 solutions of quinine sulfate, and absorption and emission spectrum were recorded (excitation at 336 nm for the quinine sulfate). Slope of the integrated emission intensity vs absorbance gave  $T_x/A_x$ . 4 quantum yields are then calculated and the average value is reported

Low temperature (77K) measurements were performed in methylcyclohexane / 2-methylpentane, 1/1, or 2-methylTHF solution which freezes as a transparent glassy matrix. Measurements were carried using a single-block quartz cuvette containing the solution, which was placed in an Oxford Optistat cryostat cooled with liquid

## **Materials and methods**

nitrogen, equipped itself with three quartz optical windows. Phosphorescence emission spectra were recorded on a Horiba Jobin-Yvon Fluorolog FL3-221 in the continuous excitation mode.

Thin films were prepared with a SussMicrotech Labspin spin coater. 50  $\mu\text{L}$  of ( $\geq 10$  g/L) THF solution was dropped off a sapphire plate, which was then rotated at 2000 rpm for 40 s.

IR spectra were recorded on a Bruker Vertex 70 using a diamond crystal MIRacle ATR (Pike).

### **Electrochemical studies:**

All electrochemical experiments were performed under an argon atmosphere, using a Pt disk electrode (diameter 1 mm), the counter electrode was a vitreous carbon rod and the reference electrode was a silver wire in a 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  solution in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Ferrocene was added to the electrolytic solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) couple served as internal standard. The three electrode cell was connected to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the ECHER Software. Activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was added in the electrolytic solution to remove excess moisture. For a further comparison of the electrochemical and optical properties, all potentials are referred to the SCE electrode that was calibrated at 0.405 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  system. Following the work of Jenekhe,<sup>51</sup> we estimated the electron affinity (EA) or lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the ionization potential (IP) or highest occupied molecular orbital (HOMO) from the redox data. The LUMO level was calculated from:  $\text{LUMO (eV)} = -[\text{E}_{\text{onset}}^{\text{red}} (\text{vs SCE}) + 4.4]$  and the HOMO level from:  $\text{HOMO (eV)} = -[\text{E}_{\text{onset}}^{\text{ox}} (\text{vs SCE}) + 4.4]$ , based on an SCE energy level of 4.4 eV relative to the vacuum. The electrochemical gap was calculated from:  $\Delta E^{\text{el}} = |\text{HOMO-LUMO}|$  (in eV).<sup>51,52</sup>

### **Theoretical modeling :**

Full geometry optimization with Density functional theory (DFT)<sup>53,54</sup> and Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations were performed with the hybrid Becke-3 parameter exchange<sup>55-57</sup> functional and the Lee-Yang-Parr non-local correlation functional<sup>58</sup> (B3LYP) implemented in the Gaussian 09 (Revision B.01) program suite<sup>59</sup> using the 6-311G+(d,p) basis set and the default convergence criterion implemented in the program. The figures were generated with GaussView 5.0. The computed triplet adiabatic  $S^0$  to  $T^1$  excitation energies were calculated from the difference between the total energy of the molecule in their respective optimized singlet and triplet states. For organic reaction simulations, states energies were estimated by optimization calculation with DFT (B3LYP / 6-31G(d)) and transition state were calculated using the QST2 parameter using previously optimized geometries. Calculations were carried out at the CINES, "Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur" in Montpellier.

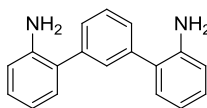
### **Device fabrication and characterization:**

OLEDs based on a multilayer structure have been fabricated onto patterned ITO coated glass substrates from XinYan Tech (thickness: 100 nm and sheet resistance: less of 20  $\Omega/\text{m}$ ). The organic materials (from Aldrich and Lumtec) are deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum ( $< 10^{-6}$  Torr) at a rate of 0.2 – 0.3 nm/s. The structure of the device is the following: ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/EML (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (100 nm). In this device, ITO is used as the anode, CuPc (copper phthalocyanine) is the hole injecting layer, NPB (N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine) is the hole-transporting layer, TCTA (4,4',4"-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine) is the electron blocking layer, TPBi (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene) is both the electron transporting layer and the hole blocking layer and a thin film of lithium fluoride covered with aluminum is the cathode. The entire device is fabricated in the same run without breaking the vacuum. In this study, the thicknesses of the different organic layers were kept constant for all the devices. The active area of the devices defined by the overlap of the ITO anode and the metallic cathode was 0.3  $\text{cm}^2$ . Emissive layer (EML) was composed of either **SPA-TXO<sub>2</sub>** doped with Tris [2-phenylpyridinato-C<sub>2</sub>,N] iridium(III) or Bis [2-(4,6-difluorophenyl) pyridinato-C<sub>2</sub>,N] (picolinate) iridium(III).

The current-voltage-luminance (I-V-L) characteristics of the devices were measured with a regulated power supply (Laboratory Power Supply EA-PS 3032-10B) combined with a multimeter and a 1  $\text{cm}^2$  area silicon calibrated photodiode (Hamamatsu). The spectral emission was recorded with a SpectraScan PR650 spectrophotometer. All the measurements were performed at room temperature and at ambient atmosphere with no further encapsulation of devices.

## Experimental procedures

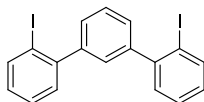
### 2,2''-diamino-m-terphenyl (**2**)



1,3-benzene-diboronic acid (**1**) (500 mg, 3.2 mmol), 2-bromoaniline (1.38 g, 8.0 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.30 g, 31.5 mmol) and Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>\* (130 mg, 0.1 mmol), were dissolved a degassed mixture of THF/water (25 mL / 10 mL). The mixture was warmed to 70°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of chloride ammonium (100 mL) was added, and organic layer was extracted with dichloromethane (4 x 50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (Light petroleum/Ethyl acetate 9:1) to give a colorless solid (730 mg, 88 %).

- mp (light petroleum) = 118°C.
  - <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) : δ 7.61-7.40 (4H, m, ArH), 7.21-7.13 (4H, m, ArH), 6.87-6.75 (4H, m, ArH), 3.82 (4H, br, NH<sub>2</sub>).
  - HRMS (APCI-ASAP) : (Found : [M+H]<sup>+</sup>, 261.1393 ; C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub> required 261.1392).
- \*[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II), complex with dichloromethane

### 2,2''-diiodo-m-terphenyl (**3**)

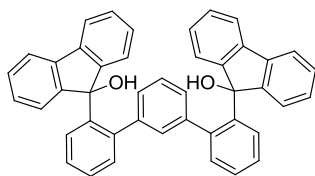


Sodium nitrite (0.6 g, 8.7 mmol) dissolved in water (25 mL) and cooled at 0°C was added sequentially over 15 min to a stirred solution of diamine (**2**) (0.9 g, 3.5 mmol) suspended in water (50 mL) containing concentrated hydrochloric acid (12.7 mL) at 0 °C. The clear yellow solution was stirred for 1 h at 0 °C (solution 1). In a separate vessel, a solution of potassium iodide (5.8 g, 35 mmol) in water (64 mL) was cooled to 0°C (solution 2). Solution 1 was added to solution 2 over 15 min at 0°C and the dark red solution was stirred for a further 1 h at 0°C. The ice bath was removed and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then heated to 60°C for a further 2.5 h. The resulting mixture was stirred at room temperature overnight and extracted with dichloromethane (4×100 mL). The organic layers were washed with sodium thiosulfate, water, dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting first with light petroleum and second with dichloromethane/light petroleum (1:9). After removal of the solvents, crystallization (light petroleum) affords a colorless oil (0.9 g, 53%).

- <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, ppm) δ= 8.01 – 7.94 (2H, dd, J=8.1 Hz, J=0.6 Hz, ArH), 7.54 – 7.31 (8H, m, ArH), 7.09-7.04 (2H, m, ArH).
- HRMS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 90/10) : (Found : [M+Na]<sup>+</sup>, 504.8927 ; C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>I<sub>2</sub>Na required 504.8926).

## Experimental procedures

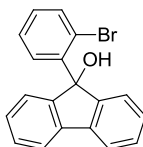
### 2,2''-di(9-fluorenyl)-m-terphenyl-(4)



2,2''-diiodo-m-terphenyl (**3**) (500 mg, 1.04 mmol) was dissolved in dry THF (35 mL) and cooled down to  $-78^{\circ}\text{C}$ . A 2.5 M pentane solution of n-BuLi (1.65 mL, 4.13 mmol) was then added dropwise into the solution at  $-78^{\circ}\text{C}$  in 4 min. The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for 4 min and 9-fluorenone (405 mg, 2.25 mmol) dissolved in dry THF (35 mL) was then added dropwise in 4 min, and the mixture was stirred for another 30 min at  $20^{\circ}\text{C}$ . Brine (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel (Light petroleum/Dichloromethane 8:2 to 6:4 and then Light petroleum/Ethyl acetate 8:2) to give a colorless solid (290 mg, 47 %).

- mp (dichloromethane)  $> 350^{\circ}\text{C}$ .
- IR (ATR Platinum): 3560 (OH), 3535 (OH), 3057, 3038, 1603, 1485, 1472, 1448, 1344, 1286, 1163, 1115, 1014, 978, 957, 918, 885, 874, 864, 791, 760, 748, 729, 702, 640, 619, 594, 565, 540, 513, 501, 432,  $415\text{ cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.28 (d,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.48 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.34 (t,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.19 – 6.86 (m, 16H, ArH), 6.64 (d,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6.00 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 1H, ArH), 5.65 (d,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 4.93 (s, 1H, ArH), 2.22 (s, 2H, OH, ex  $\text{D}_2\text{O}$ ).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  151.2 (C), 150.9 (C), 141.3 (C), 140.7 (C), 140.0 (C), 139.5 (C), 139.3 (C), 132.8 (CH), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 125.3 (CH), 124.8 (CH), 124.5 (CH), 120.7 (CH), 120.4 (CH), 82.9 (C-OH).
- HRMS (ESI/MeCN) : (Found :  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 629.1872 ;  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{K}$  required 629.18774).

### 9-(2-bromophenyl)-9H-fluoren-9-ol (6)

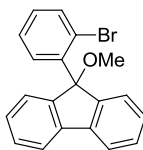


In a Schlenk tube under an argon atmosphere, 2-bromo-iodobenzene (**5**) (1.77 g, 6.25 mmol) was dissolved in dry THF (5 mL) and the solution was degassed. The mixture was cooled to  $-40^{\circ}\text{C}$ . A solution of iPrMgCl (2 M in hexanes, 3 mL, 6 mmol) was added dropwise in 10 min. After stirring for 3 h at  $-40^{\circ}\text{C}$ , 9-fluorenone (0.90 g, 5 mmol), dissolved in dry and degassed THF (5mL), was added dropwise in 10 min via a canula. The reaction mixture was then allowed reach room temperature ( $20^{\circ}\text{C}$ ) over night. The resulting mixture was quenched with a saturated solution of ammonium chloride (10 mL) and extracted with dichloromethane (3x50 mL). The combined extracts were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and the solvent was removed in vacuum and purified by column chromatography on silica gel, to afford a colorless solid (1.44 g, 85 %);

- [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm) ;ethyl acetate in light petroleum at 40 mL/min (19 min / 25%); collected fraction: 4-16 min].
- mp (ethyl acetate)  $144\text{--}145^{\circ}\text{C}$ .
- IR (ATR Platinum): 767, 920, 1005, 1157, 1333, 1448, 1604, 3063,  $3571(\text{O-H})\text{ cm}^{-1}$
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.45 (br s, 1H, ArH), 7.69 (dt,  $J = 7.5, 0.8\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.54 – 7.35 (m, 4H, ArH), 7.28 – 7.06 (m, 5H, ArH), 2.39 (br s, 1H, ex  $\text{D}_2\text{O}$ , OH).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 148.7 (C), 141.4 (C), 140.8 (C), 134.4 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 127.1 (CH), 124.0 (CH), 120.9 (CH), 120.3 (C), 83.0 (C-OH).

## Experimental procedures

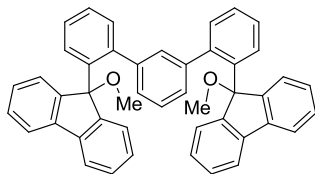
### 9-(2-bromophenyl)-9-methoxy-9H-fluorene (7)



In a Schlenk tube, **(6)** (1.20 g, 3.57 mmol) was dissolved in dimethylsulfoxide (10 mL), potassium hydroxide (2 g, 35.7 mmol) and iodomethane (2 mL, 32 mmol) were added to the stirring solution. The suspension was stirred at 20°C for 1h and water (30 mL) was added. The precipitate was filtered and washed with water to afford without further purification **(4)** as a colorless solid (1.20 g, 96%).

- mp (ethyl acetate) 129-130°C.
- IR (ATR Platinum): 580, 635, 677, 732, 752, 764, 916, 974, 1018, 1082, 1166, 1272, 1447, 1604, 2828, 2929, 3065 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.42 (br s, 1H, ArH), 7.68 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArH), 7.49 – 7.44 (m, 2H, ArH), 7.40 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.25 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 2H, ArH), 7.17 – 7.08 (m, 3H, ArH), 2.81 (s, 3H, OMe).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 144.8 (C), 143.2 (C), 141.2 (C), 134.5 (CH), 129.4 (CH), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.0 (CH), 126.9 (CH), 125.0 (CH), 121.0 (C), 119.7 (CH), 87.5 (C-OMe), 50.1 (Me).
- HRMS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 90/10) : (Found : [M+Na]<sup>+</sup>, 373.0206; C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>OBrNa required 373.0204).

### 2,2''-di(9-methoxyfluoren-9-yl)-m-terphenyl (8)



In a Schlenk tube, **(7)** (100 mg, 0.28 mmol), 1,3-phenylene bisboronic acid (19 mg, 0.11 mmol) and Pd(dppf)Cl<sub>2</sub><sup>\*</sup> (8.3 mg, 0.01 mmol) were added to a suspension of potassium carbonate (79 mg, 0.57 mmol) in DMF (5 mL). The Schlenk tube was degassed, and the mixture was allowed to stir at 120°C for 16 h under an argon atmosphere. The resulting mixture was then quenched with addition of water (10 mL) and extracted with Et<sub>2</sub>O (3x25 mL). The combined organic layers were washed with a saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (50 mL), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated in vacuum. Purification by column chromatography on silica gel, affords of **5** as a colorless solid (34 mg, 50%).

- [column conditions: Silica cartridge 4 g (Serlabo) ; solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); dichloromethane in light petroleum at 30 mL/min (1 min / 0% ; 12 min / 0%→10%); collected fraction: 9-11 min].
- mp (ethyl acetate) 126-127°C.
- IR (ATR Platinum): 584, 648, 746, 810, 915, 1063, 1208, 1282, 1447, 2824, 2933, 3004, 3071 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.20 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2H, ArH), 7.37 (td, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 2H, ArH), 7.23 (td, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H, ArH), 7.11 – 6.84 (m, 14H, ArH), 6.74 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, ArH), 6.55 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 2H, ArH), 5.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, ArH), 5.51 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H, ArH), 4.79 (s, 1H, ArH), 2.47 (s, 6H, OMe).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 147.18 (C), 146.95 (C), 142.46 (C), 141.69 (C), 141.47 (C), 139.71 (C), 139.40 (C), 132.87 (CH), 129.35 (CH), 129.04 (CH), 128.80 (CH), 128.14 (CH), 127.93 (CH), 127.42 (CH), 127.13 (CH), 127.01 (CH), 126.62 (CH), 125.71 (CH), 125.30 (CH), 125.17 (CH), 120.28 (CH), 120.04 (CH), 87.53 (C-OMe), 50.11 (Me).
- HRMS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 90/10) : (Found : [M+Na]<sup>+</sup>, 641.2458; C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Na required 641.2456).

\*Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> = [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II) complex with dichloromethane

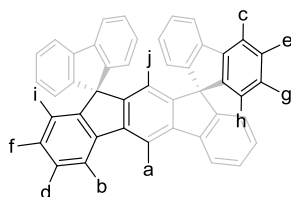
## Experimental procedures

### Dispirofluorene-indenofluorenes **A** and **A'**

In a round bottom flask, **4** (0.20 g, 0.32 mmol) was dissolved in dimethylsulfoxide (5 mL) and  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (100  $\mu\text{L}$ ) was added dropwise and stirred for 30 min at 20°C. The crude mixture was then evaporated to dryness and purified by column chromatography on silica gel, eluting with pentane – ethyl acetate (99:1 to 96:4). Three successive columns chromatography were necessary to isolate the two isomers. Then both isomers were recrystallized in cyclohexane to afford **A'** as a colorless solid (48.0 mg, 27%) and **A** as a colorless solid (40.8 mg, 23%).

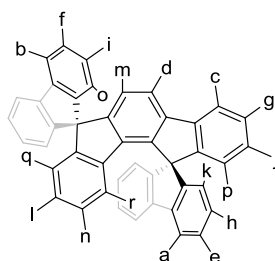
- [column conditions]: Silica cartridge 4 g Gold (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (309 nm, 342 nm); ethyl acetate in pentane at 40 mL/min (24 min / 0%→3.5% ; 24 min / 3.5%); collected fraction: 6-13.2 min for **2**, 13.2-16.8 min as a mixture of **1** and **2**, 16.8-24 min for **1** ].

### Dispiro[fluorene-9,5'-indeno[2,1-*b*]fluorene-7',9''-fluorene] (**A**)



- mp (cyclohexane) 332-335°C.
- IR (ATR Platinum): 584, 633, 724, 750, 865, 1001, 1022, 1064, 1105, 1159, 1212, 1278, 1480, 1593, 3014, 3037, 3062  $\text{cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.38 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1H, Ha),  $\delta$  8.01 (ddd,  $J = 7.6, 1.2, 0.7$  Hz, 2H, Hb), 7.73 (ddd,  $J = 7.7, 1.2, 0.7$  Hz, 4H, Hc), 7.41 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 2H, Hd), 7.28 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 4H, He), 7.09 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 2H, Hf), 7.02 (td,  $J = 7.5, 1.2$  Hz, 4H, Hg), 6.70 – 6.61 (m, 4H, Hh), 6.55 (ddd,  $J = 7.6, 1.1, 0.7$  Hz, 2H, Hi), 6.11 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1H, Hj).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  150.0 (C), 149.2 (C), 149.0 (C), 142.7 (C), 142.0 (C), 141.7 (C), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 120.4 (2xCH), 119.9 (CH), 111.8 (CH), 66.2 (spiroC).
- HRMS (ESI/ASAP) : (Found :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 555.2105;  $\text{C}_{44}\text{H}_{27}$  required 555.21128).
- UV/Vis(THF):  $\lambda_{\text{abs}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]) = 298 (1.3), 310 (1.6), 326 (1.1), 334 (0.9), 342 (1.8)

### Dispiro[fluorene-9,12'-indeno[1,2-*a*]fluorene-7',9''-fluorene] (**A'**)



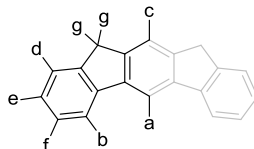
- mp (cyclohexane) 210-212°C.
- IR (ATR Platinum): 629, 739, 752, 825, 1004, 1030, 1103, 1155, 1198, 1442, 1283, 1319, 1411, 1446, 1473, 1601, 3018, 3047, 3069  $\text{cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.09 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ha), 7.88 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H, Hb), 7.79 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H, Hc), 7.70 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, Hd), 7.48 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 2H, He), 7.38 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 2H, Hf), 7.30 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 1H, Hg), 7.19 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 2H, Hh), 7.11 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 2H, Hi), 7.05 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 1H, Hj), 6.92 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Hk), 6.83 (td,  $J = 7.4, 1.2$  Hz, 1H, Hl), 6.80 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, Hm), 6.77 – 6.70 (m, 1H, Hn), 6.64 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ho), 6.54 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, Hp), 6.49 (ddd,  $J = 7.5, 1.3, 0.7$  Hz, 1H, Hq), 6.44 (ddd,  $J = 7.8, 1.1, 0.7$  Hz, 1H, Hr).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  150.4 (C), 149.7 (C), 149.4 (C), 147.8 (C), 144.2 (C), 142.4 (C), 142.1 (C), 141.0 (C), 140.7 (C), 140.6 (C), 139.3 (C), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH),

## Experimental procedures

127.8 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 124.2 (CH), 124.2 (CH), 124.0 (CH), 124.0 (CH), 123.6 (CH), 123.3 (CH), 121.0 (CH), 120.5 (CH), 120.2 (CH), 119.6 (CH), 66.9 (spiroC), 66.4 (spiroC).

- HRMS (ESI/ASAP) : (Found :  $[M+H]^+$ , 555.2113;  $C_{44}H_{27}$  required 555.21128).
- UV/Vis(THF):  $\lambda_{abs}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^4 \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]) = 298 (1.4), 308 (1.4), 333 (0.1)

### 5,7-dihydroindeno[2,1-*b*]fluorene (B)

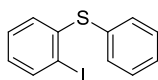


Indeno[2,1-*b*]fluorene-10,12-dione (**11**)<sup>60</sup> (50 mg, 0.18 mmol), hydrazine hydrate (330 mL, 5.4 mmol) and potassium hydroxide (240 mg, 4.37 mmol) were dissolved in diethylene glycol (6 mL) and the solution was stirred at 180°C for 24 h. After cooling to room temperature, the mixture was poured into a solution of concentrated HCl at 0°C. A colourless precipitate was obtained, which was filtered off and washed several times with water to afford a colorless solid (30 mg, 65%).

- m.p: 210°C (degradation)
- IR (ATR Platinum): 3043, 3018, 2922, 1464, 1443, 1404, 1394, 1337, 1306, 1254, 1184, 1151, 1101, 1020, 1005, 953, 868, 762, 733, 694, 658, 575, 428, 411  $cm^{-1}$ .
- $^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  8.20 (s, 1H, Ha), 7.90 (d,  $J = 7.52$  Hz, 2H, Hb), 7.71 (s, 1H, Hc), 7.57 (d,  $J = 7.37$  Hz, 2H, Hd), 7.42 (dd,  $J = 7.52, 7.37$  Hz, 2H, He), 7.32 (dd,  $J = 7.39, 7.37$  Hz, 2H, Hf), 3.95 (s, 4H, Hg).
- $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  144.2 (C), 143.2 (C), 142.3 (C), 141.2 (C), 127.3 (CH), 127.0 (CH), 125.6 (CH), 122.3 (CH), 120.2 (CH), 111.4 (CH), 37.3 ( $CH_2$ ).
- HMRS (ESI/ASAP): (Found :  $[M+H]^+$ , 255.1163;  $C_{20}H_{15}$  required 255.1159).
- UV-visible (THF):  $\lambda_{abs}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]) = 305 (6139), 311 (7920), 318 (12580), 325 (11170), 333 (17640).

## Experimental procedures

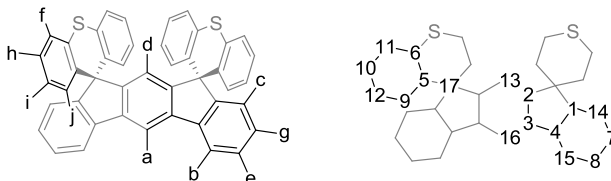
### (2-iodophenyl)(phenyl)sulfane (**13**)



In a round bottom flask, 2-(phenylthio)aniline (5.00 g, 24.8 mmol) and methanesulfonic acid were dissolved in dry MeCN (240 mL). The milky mixture was cooled to 10°C and a solution of sodium nitrite (3.43 g, 49.7 mmol) and potassium iodide (10.3 g, 62.1 mmol) in water (30 mL) was added dropwise in 10 min at 10°C. The reaction mixture was then allowed to reach room temperature (20°C) and stirred 2h. The resulting mixture was quenched with addition of a saturated solution of sodium thiosulfate (20 mL) and extracted with diethyl ether (3x100 mL). The combined extracts were dried (MgSO<sub>4</sub>) and the solvent was removed in vacuum and the residue was purified by recrystallization in methanol (50 mL) to afford a grey solid (5.72 g, 74 %).

- Mp (methanol) 53°C.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 7.86 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.47 – 7.32 (m, 5H), 7.22 (ddd, *J* = 7.9, 7.3, 1.4 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 6.90 (ddd, *J* = 7.9, 7.3, 1.6 Hz, 1H).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 142.4 (C), 140.1 (CH), 134.4 (C), 133.2 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 99.9 (C).

### Dispiro[thioxanthene-9,5'-indeno[2,1-*b*]fluorene-7',9''-thioxanthene] (**C**)



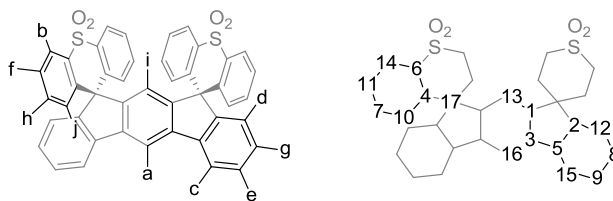
(2-iodophenyl)(phenyl)sulfane (**13**) (550 mg, 1.77 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL) and cooled down to -80°C. A 2.5 M pentane solution of *n*-BuLi (0.70 mL, 1.77 mmol) was then added dropwise into the solution at -78°C in 4 min. The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for 2h and Indeno[2,1-*b*]fluorene-10,12-dione (**11**)<sup>60</sup> (100 mg, 0.35 mmol) dissolved in dry THF (150 mL) was then added dropwise in 10 min, and the mixture allowed to warm up till 20°C overnight. The reaction mixture was then quenched by addition of methanol (5 mL) and solvents were removed under reduced pressure. The residue was dissolved in acetic acid (30 mL) and heated to reflux, then 3 mL HCl (37%) in water was added and the reaction was stirred at the same temperature for 1h. The solution was cooled down to 20°C and kept at this temperature for 4h. The colorless precipitate was collected by filtration and washed with water (30 mL) and methanol (30 mL) to afford a colorless solid (80 mg, 37 %).

- mp (AcOH) = 340°C. (destruction)
- IR (ATR Platinum): 3103, 3059, 3033, 3011, 1589, 1560, 1493, 1464, 1437, 1418, 1408, 1325, 1292, 1267, 1238, 1180, 1161, 1148, 1128, 1092, 1068, 1043, 959, 947, 876, 864, 831, 816, 791, 762, 743, 723, 704, 681, 654, 636, 627, 592, 573, 530, 517, 469, 457, 444, 422 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.33 (s, 1H, Ha), 7.92 (dd, *J* = 7.6, 0.6 Hz, 2H, Hb), 7.72 (dd, *J* = 7.7, 0.6 Hz, 2H, Hc), 7.43 – 7.31 (m, 7H, Hd+He+Hf), 7.23 – 7.06 (m, 6H, Hg+Hh), 6.85 (ddd, *J* = 8.6, 7.2, 1.4 Hz, 4H, Hi), 6.65 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 4H, Hj).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 156.3 (C, C1), 154.7 (C, C2), 142.4 (C, C3), 138.0 (C, C4), 137.5 (C, C5), 131.6 (C, C6), 129.0 (CH, C7), 128.7 (CH, C8), 128.4 (CH, C9), 127.9 (CH, C10), 126.7 (CH, C11), 126.6 (CH, C12), 125.3 (CH, C13), 125.1 (CH, C14), 121.0 (CH, C18), 112.1 (CH, C16), 60.7 (spiroC, C17).
- HRMS (ESI/ASAP): (Found : [M+H]<sup>+</sup>, 619.1551; C<sub>44</sub>H<sub>27</sub>S<sub>2</sub> required 619.1542).
- UV/Vis(cyclohexane): λ<sub>abs</sub> [nm] (ε [10<sup>4</sup>.L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]) = 344 (1.6); 336 (0.9), 328 (1.0), 320 (0.6)



## Experimental procedures

### Dispiro[thioxanthene-9,5'-indeno[2,1-*b*]fluorene-7',9''-thioxanthene]-10,10,10'',10'''-tetraoxide (D)

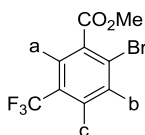


DSTX-IF (C) (460 mg, 0.74 mmol) was dissolved in  $\text{CHCl}_3$  (250 mL) and *m*-chloroperoxybenzoic acid (760 mg, 4.44 mmol) was added slowly. After 30 min, the organic layer was washed with saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution (3x75 mL) and concentrated under reduced pressure under reduced pressure. The residue was then precipitated in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Cyclohexane to afford a colorless solid (485 mg, 96 %).

- mp (AcOEt) > 350°C.
- IR (ATR Platinum): 3097, 3061, 3026, 1593, 1580, 1470, 1441, 1419, 1292, 1254, 1209, 1167, 1149, 1134, 1103, 1094, 1072, 1059, 1024, 895, 770, 752, 744, 725, 716, 679, 667, 642, 633, 590, 573, 536, 517, 488, 469, 455, 426  $\text{cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.45 (s, 1H, Ha), 8.07 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H, Hb), 8.03 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, Hc), 7.55 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H, Hd), 7.49 – 7.35 (m, 6H, He+Hf), 7.25 – 7.17 (m, 6H, Hg+Hh), 6.79 (s, 1H, Hi), 6.67 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H, Hj).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  154.6 (C, C1), 153.3 (C, C2), 143.8 (C, C3), 140.2 (C, C4), 138.9 (C, C5), 137.4 (C, C6), 133.0 (C, C7), 129.9 (C, C8), 129.2 (C, C9+C10), 129.1 (C, C11), 126.1 (C, C12), 124.6 (C, C13), 123.76 (C, C14), 121.62 (C, C15), 112.20 (C, C16), 58.41 (spiroC, C17).
- HRMS ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): (Found :  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 721.0902;  $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2\text{K}$  required 721.09041).
- UV/Vis(cyclohexane):  $\lambda_{\text{abs}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^4 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]) = 344 (1.6); 336 (0.8), 328 (0.9), 320 (0.5)

## Experimental procedures

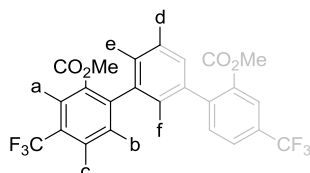
### methyl 2-bromo-5-(trifluoromethyl)benzoate (**15**)<sup>61</sup>



To a solution of 2-bromo-5-(trifluoromethyl)benzoic acid (5.00 g, 18.6 mmol) in methanol (20 mL) was added thionyl chloride (1.4 mL, 18.6 mmol), and the resulting mixture was refluxed for 8 h. After the mixture was cooled to room temperature, the solvent was concentrated to dryness under reduced pressure. The residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) and washed with saturated aqueous sodium bicarbonate solution (50 mL) and water (100 mL). The organic layer was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and the filtrate was concentrated to dryness under reduced pressure to give a colorless liquid (4.89 g, 93%)

- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.06 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, Ha), 7.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Hb), 7.59 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 1H, Hc), 3.94 (s, 3H, Me).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 165.8 (C), 135.8 (C), 133.6 (C), 130.3 (q, *J* = 33.5 Hz, C), 129.5 (q, *J* = 3.6 Hz, CH), 128.8 (q, *J* = 3.9 Hz, CH), 126.3 (q, *J* = 1.4 Hz, CH), 124.0 (q, *J* = 272.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 53.3 (Me).

### 2,2''-di(methoxycarbonyl)-4,4''-bis(trifluoromethyl)-*m*-terphenyl (**16**)

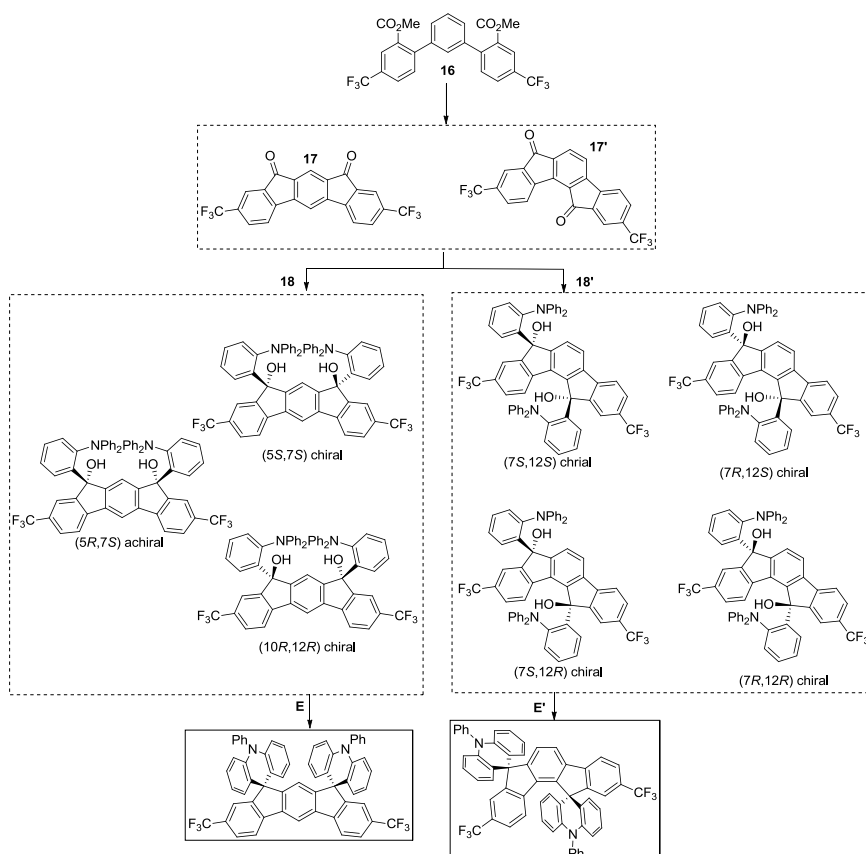


1,3-benzene-diboronic acid (**1**) (1.00 g, 6.0 mmol), bromoaryl (**15**) (3.56 g, 12.6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.70 g, 12.0 mmol) and Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (250 mg, 0.3 mmol) were dissolved in a degassed mixture of THF/water (30 mL / 6 mL). The mixture was warmed to 70°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of chloride ammonium (100 mL) was added, and organic layer was extracted with dichloromethane (4 x 50 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to give a colorless solid (2.17 g, 74 %).

- [column conditions: Silica cartridge 3x4 g Gold (Serlabo); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in pentane at 30 mL/min (25 min / 4%); collected fraction: 12-5 min].
- mp (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 28-31°C.
- IR (ATR Platinum): 3001, 2950, 1728, 1709, 1620, 1568, 1464, 1437, 1396, 1335, 1290, 1265, 1242, 1190, 1169, 1126, 1088, 1049, 980, 924, 845, 810, 787, 766, 710, 690, 650, 627, 522 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.19 (s, 2H, Ha), 7.87 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Hb), 7.62 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Hc), 7.55 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Hd), 7.41 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, He), 7.35 (s, 1H, Hf), 3.76 (s, 6H Me).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 168.0 (C), 146.2 (C), 140.7 (C), 132.3 (C), 132.2 (CH), 130.2 (q, *J* = 33.1 Hz, C), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 127.6 (q, *J* = 3.8 Hz), 124.5 (q, *J* = 272.2 Hz, CF<sub>3</sub>), 52.8 (Me).
- HRMS (ESI<sup>+</sup>, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 95/5): (Found : [M+Na]<sup>+</sup>, 505.0851; C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>Na required 505.08505).

## Experimental procedures

### DSPA-IF-CF<sub>3</sub> (**E**) and (**E'**)



Diester (**16**) (3.94 g, 10.8 mmol) was added to a stirred 50 mL solution of methane sulfonic acid at 140°C. After 30 min, the black solution was poured on ice and the resulting green solid was collected by filtration. The residue was then recrystallized in acetone to afford a mixture of ketones (**17**) and (**17'**) as an orange-yellow solid (1:2 ratio determined by <sup>19</sup>F NMR, 2.26 g, 50%) and was used without further purification.

- IR (ATR Platinum): 3059, 3030, 1614 (C=O), 1591 (C=O), 1500, 1477, 1446, 1414, 1323, 1261, 1328, 1157, 1121, 1059, 1024, 953, 945, 901, 870, 829, 773, 764, 741, 700, 652, 623, 511 cm<sup>-1</sup>.

2-bromophenyl-diphenylamine (2.24g, 7.2 mmol) was dissolved in dry THF (40 mL) and cooled down to -80°C. A 2.5 M pentane solution of n-BuLi (2.88 mL, 7.2 mmol) was then added dropwise into the solution at -80°C in 5 min. The resulting colorless mixture was stirred at the same temperature for 2h and a mixture of ketones (**17**) and (**17'**) (1.00 g, 2.4 mmol) dissolved in dry THF (150 mL) was then added dropwise in 10 min, and the mixture was allowed to warm up till 20°C overnight. Brine (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 150 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to afford a mixture of "syn" diastereoisomers (**18**) (0.52 g, 24%) and a mixture of "anti" diastereoisomers (**18'**) (1.09 g, 74%) as colorless solids and were used without further purification.

- [column conditions: Silica cartridge 40 g Gold (Serlabo); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in light petroleum at 40 mL/min (19 min / 2.5%→3.5% ; 11 min / 3.5%→20%; 5 min / 20%); collected fraction: 10-20 min for (**18'**), 22-35 min for (**18**)].

#### **(E):**

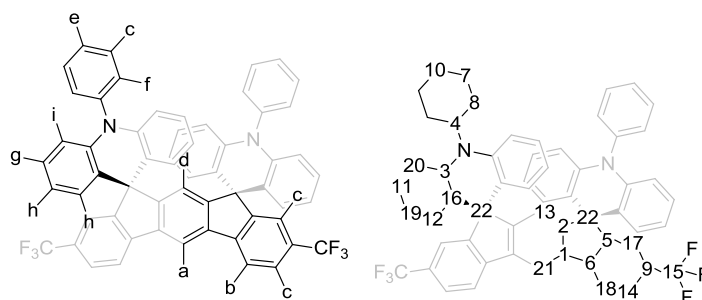
To a 50 mL solution of (**18**) (0.52 g, 0.58 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.5 mL, 1.94 mmol) was added and the solution was stirred 30 min at 20°C. Solvents were removed under reduced pressure and the residue was precipitated in a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethanol to afford (**E**) as a colorless solid (0.51 g, >99%).

#### **(E')**

To a 50 mL solution of (**18'**) (1.09 g, 1.20 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.5 mL, 1.94 mmol) was added and the solution was stirred 30 min at 20°C. Solvents were removed under reduced pressure and the residue was precipitated in a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethanol to afford (**E'**) as a colorless solid (1.04 g, >99%).

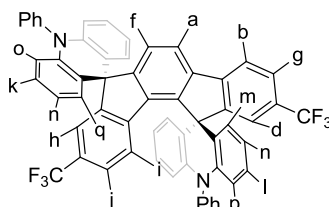
## Experimental procedures

### 3',9'-bistrifluoromethyl-10,10''-diphényl-10,10''-dihydro-dispiro[acridine-9,5'-indeno[2,1-b]fluorene-7',9''-acridine] (E)



- mp (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethanol) > 350°C.
- IR (ATR Platinum): 3059, 3030, 1614, 1591, 1500, 1477, 1446, 1414, 1323, 1261, 1328, 1157, 1121, 1059, 1024, 953, 945, 901, 870, 829, 773, 764, 741, 700, 652, 623, 511 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ 8.72 (s, 1H, Ha), 8.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Hb), 7.76 – 7.67 (m, 8H, Hc), 7.59 (s, 1H, Hd), 7.57 (tt, *J* = 7.4, 1.9 Hz, 2H, He), 7.43 (dd, *J* = 5.2, 3.2 Hz, 4H, Hf), 6.86 (ddd, *J* = 8.2, 6.1, 2.7 Hz, 4H, Hg), 6.56 – 6.47 (m, 8H, Hh), 6.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, Hi).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ 159.4 (C, C1), 158.3 (C, C2), 142.6 (C, C3), 142.1 (C, C4), 141.9 (q, *J* = 1.3 Hz, CH, C5), 141.5 (C, C6), 132.2 (CH, C7), 132.1 (CH, C8), 130.9 (q, *J* = 31.8 Hz, C, C9), 129.6 (CH, C10), 128.6 (CH, C11), 128.1 (CH, C12), 126.3 (CH, C13), 126.1 (q, *J* = 3.5 Hz, CH, C14), 125.6 (q, *J* = 272.0 Hz, CF<sub>3</sub>, C15), 124.8 (C, C16), 122.6 (q, *J* = 3.8 Hz, CH, C17), 121.9 (br, CH, C18), 121.6 (CH, C19), 115.4 (CH, C20), 114.2 (CH, C21), 58.4 (spiroC, C22).
- HRMS (ESI<sup>+</sup>, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10/90): (Found : [M+K]<sup>+</sup>, 911.2257; C<sub>58</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>F<sub>6</sub>K required 911.22578).

### 2',9'-bistrifluoromethyl-10,10''-diphényl-10,10''-dihydro-dispiro[acridine-9,12'-indeno[1,2-a]fluorene-7',9''-acridine] (E')\*

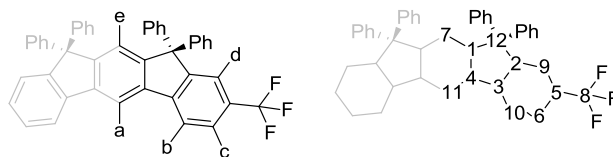


\* Due to the complex structure of the molecule, Ph signals in <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR signals weren't assigned and due to the low intensities of their signals, CF<sub>3</sub> are not detected in <sup>13</sup>C NMR.

- mp (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethanol) > 350°C.
- IR (ATR Platinum): 3068, 3032, 1618, 1591, 1500, 1477, 1448, 1323, 1269, 1159, 1121, 1095, 1059, 1022, 953, 941, 899, 831, 820, 800, 773, 678, 746, 739, 700, 660, 652, 623, 523, 507 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ 8.10 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, Ha), 8.02 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, Hb), 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ph), 7.83 (s, 1H, Hd), 7.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, Ph), 7.68 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, Hf+Ph), 7.62 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, Hg+Ph), 7.58 (s, 1H, Hh), 7.55 (dd, *J* = 7.8, 2.5 Hz, 3H, Hi+Ph), 7.31 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, Hj), 6.97 (ddd, *J* = 8.5, 7.1, 1.6 Hz, 2H, Hk), 6.92 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.6 Hz, 2H, Hl), 6.62 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2H, Hm), 6.59 – 6.53 (m, *J* = 12.1, 5.3, 2.6 Hz, 4H, Hn), 6.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ho), 6.39 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Hp), 6.35 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 2H, Hq).
- <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, THF-d<sub>8</sub>) δ 161.2 (C), 159.4 (C), 149.1 (C), 142.6 (C), 142.5 (C), 142.4 (C), 142.1 (C), 140.6 (C), 132.5 (CH), 132.24 (CH), 132.21 (CH), 132.20 (CH), 131.1 (C), 130.8 (C), 130.5 (C), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (C), 126.0 (d, *J* = 3.6 Hz, CH), 125.8 (CH), 125.2 (d, *J* = 3.5 Hz, CH), 124.6 (C), 123.4 (C), 123.11 (CH), 123.08 (C), 123.05 (CH), 122.4 (CH), 122.1 (d, *J* = 4.0 Hz, CH), 121.8 (CH), 121.73 (CH), 121.70 (C), 116.3 (CH), 116.1 (CH), 58.7 (spiroC), 58.4 (spiroC).
- HRMS (ESI<sup>+</sup>, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10/90): (Found : [M+K]<sup>+</sup>, 911.2257; C<sub>58</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>F<sub>6</sub>K required 911.22578).

## Experimental procedures

### 5,5,7,7-tetraphenyl-3,9-bistrifluorométhyl-5,7-dihydroindeno[2,1-*b*]fluorene (**F**)



A phenyllithium solution (4.6 mL, 6.0 mmol) 1.8M in Bu<sub>2</sub>O was added dropwise to a solution of diester (**16**) (0.50 g, 1.0 mmol) dissolved in dry THF (20 mL) at -10°C. After 30 min at -10°C the reaction was quenched by addition of H<sub>2</sub>O (10 mL) and the mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was then dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (1.0 mL, 3.9 mmol) was added and the solution was stirred 30 min at 20°C. Solvents were removed under reduced pressure and the residue was precipitated in a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethanol to afford (**F**) as a colorless solid (0.68 g, 95%).

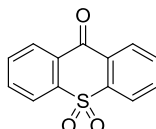
- mp (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethanol) > 292-294°C (destruction).
- IR (ATR Platinum): 3084, 3061, 3034, 1616, 1597, 1491, 1446, 1431, 1416, 1325, 1263, 1242, 1157, 1149, 1111, 1080, 1065, 1032, 955, 895, 876, 829, 768, 756, 739, 698, 654, 619, 602 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.31 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H, Ha), 8.05 (dt, *J* = 8.1, 0.7 Hz, 2H, Hb), 7.73 (ddd, *J* = 8.1, 1.6, 0.7 Hz, 2H, Hc), 7.69 (dd, *J* = 1.6, 0.7 Hz, 2H, Hd), 7.58 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H, He), 7.25 – 7.14 (m, 20H, Ph).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 153.9 (C, C1), 152.4 (C, C2), 145.3 (C, Ph), 143.9 (d, *J* = 1.3 Hz, C, C3), 139.4 (C, C4), 130.1 (q, *J* = 32.0 Hz, C, C5), 129.0 (CH, Ph), 128.5 (CH, Ph), 127.7 (CH, Ph), 125.8 (q, *J* = 3.8 Hz, CH, C6), 125.1 (CH, C7), 125.0 (q, *J* = 272.2 Hz, CH, C8), 123.7 (q, *J* = 3.9 Hz, CH, C9), 121.3 (CH, C10), 113.8 (CH, C11), 66.1 (C, C12).
- HRMS (ESI/ASAP): (Found : [M+H]<sup>+</sup>, 695.2172; C<sub>46</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub> required 695.21680).

## Experimental procedures

### General procedure for the synthesis of 2π-1spiro compounds

Haloaryl (3.0 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL) and cooled down to -80°C. A 2.5 M pentane solution of n-BuLi (1.20 mL, 3.0 mmol) was then added dropwise into the solution at -80°C in 5 min. The resulting mixture was stirred at the same temperature for 2h and ketone (2.4 mmol) dissolved in dry THF was then added dropwise in 10 min, and the mixture was allowed to warm up till 20°C overnight. Brine (150 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 150 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. Cyclisation and purification conditions will be detailed for each molecule.

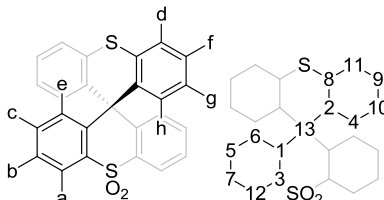
#### 9H-thioxanthen-9-one-10,10-dioxide (20)



In a round bottom flask equipped with a condenser, 9H-thioxanthen-9-one (10.0 g, 47.1 mmol) was dissolved in acetic acid (200 mL) and then 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution in water (12.6 mL, 100 mmol) was added. The mixture was heated at reflux for 2h and the clear solution then allowed reach room temperature and kept unagitated overnight. Pale yellow needles were collected by filtration and washed with a 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution to afford (20) as pale yellow needles (10.1 g, 85 %).

- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.37 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.82 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.4 (C), 141.0 (C), 134.7 (CH), 133.3 (CH), 130.7 (C), 129.2 (CH), 123.6 (CH).

#### 9,9'-spirobi[thioxanthene]-10',10'-dioxide STX-TXO<sub>2</sub>



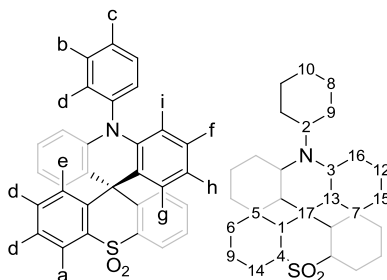
The general procedure for the synthesis of 2π-1spiro compounds was performed with (2-iodophenyl)(phenyl)sulfane (13) as the haloaryl, and with (20) in 50 mL of dry THF as the ketone solution. The residue was dissolved in acetic acid (50 mL) and the solution was heated to reflux, HCl 37% in water (5 mL) was then added and the mixture was stirred at reflux for 2h. Water (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic extracts were washed with a saturated NaHCO<sub>3</sub> solution (2x20 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to give a colorless solid (0.87 g, 88 %).

- [column conditions: Silica cartridge 24 g Gold (Serlabo); solid deposit on Celite®; λ<sub>detection</sub>: (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in pentane at 30 mL/min (3 min / 20%; 12 min / 20%→100%); collected fraction: 5-15 min].
- mp (toluene) = 260-262°C (destruction).
- IR (ATR Platinum): 3099, 3065, 3049, 1583, 1558, 1473, 1433, 1296, 1279, 1263, 1157, 1148, 1084, 1061, 1041, 775, 762, 748, 737, 716, 700, 642, 629, 592, 573, 538, 513, 500, 492, 453, 419 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.11 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2H, Ha), 7.46 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2H, Hb), 7.40 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2H, Hc), 7.31 (dd, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 2H, Hd), 7.25 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2H, He), 7.11 (td, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 2H, Hf), 6.91 (td, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 2H, Hg), 6.80 (dd, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 2H, Hh).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 146.1 (C, C1), 138.2 (C, C2), 134.4 (C, C3), 133.7 (CH, C4), 133.6 (CH, C5), 133.5 (CH, C6), 128.7 (CH, C7), 128.1 (C, C8), 127.9 (CH, C9), 127.2 (CH, C10), 126.0 (CH, C11), 122.7 (CH, C12), 51.4 (spiroC, C13).

## Experimental procedures

- HRMS (ESI/ASAP): (Found:  $[M+H]^+$ , 413.0667;  $C_{25}H_{17}O_2S_2$  required 413.06700).

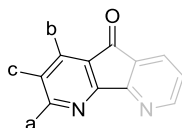
### 10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-thioxanthene]-10',10'-dioxide SPA-TXO<sub>2</sub>



The general procedure for the synthesis of  $2\pi$ -1spiro compounds was performed with 2-bromophenyl-diphenylamine as the haloaryl, and with TXO<sub>2</sub>one (**20**) in 50 mL of dry THF as the ketone solution. The residue was dissolved in acetic acid (50 mL) and the solution was heated to reflux, HCl 37% in water (5 mL) was then added and the mixture was stirred at reflux for 2h. Water (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic extracts were washed with a saturated NaHCO<sub>3</sub> solution (2x20 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to give a colorless solid (0.88 g, 78 %).

- [column conditions: Silica cartridge 12 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in light petroleum at 30 mL/min (20 min / 10%; 20 min / 60%); collected fraction: 24-35 min].
- mp (toluene) = 308-310°C (destruction).
- IR (ATR Platinum): 3072, 3055, 3032, 3011, 1591, 1568, 1500, 1479, 1448, 1435, 1337, 1292, 1269, 1205, 1163, 1146, 1121, 1099, 1072, 1059, 1020, 937, 914, 895, 781, 768, 758, 743, 721, 698, 663, 648, 636, 621, 592, 569, 540, 521, 473, 446, 420, 413  $\text{cm}^{-1}$ .
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.12 (ddd,  $J$  = 3.9, 2.4, 0.4 Hz, 2H, Ha), 7.75 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, Hb), 7.62 (tt,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 1H, Hc), 7.53 – 7.45 (m, 6H, Hd), 7.45 – 7.40 (m, 2H, He), 6.91 (ddd,  $J$  = 8.4, 7.1, 1.6 Hz, 2H, Hf), 6.75 (dd,  $J$  = 7.9, 1.6 Hz, 2H, Hg), 6.63 (ddd,  $J$  = 7.9, 7.1, 1.0 Hz, 2H, Hh), 6.34 (dd,  $J$  = 8.4, 1.0 Hz, 2H, Hi).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  146.9 (C, C1), 140.9 (C, C2), 139.5 (C, C3), 134.4 (C, C4), 134.0 (CH, C5), 133.3 (CH, C6), 132.2 (CH, C7), 131.7 (CH, C8), 131.4 (CH, C9), 129.2 (CH, C10), 128.2 (CH, C11), 128.1 (CH, C12), 127.6 (C, C13), 122.3 (CH, C14), 121.5 (CH, C15), 115.6 (CH, C16), 48.9 (spiroC, C17).
- HRMS (ASAP): (Found:  $[M+H]^+$ , 472.1369;  $C_{31}H_{22}NO_2S$  required 472.13713).
- Elemental analysis calculated (%) for  $C_{31}H_{21}NO_2S$ : C 78.96, H 4.49, N 2.97, O 6.79, S 6.80 found: C 78.95, H 4.74, N 3.17, O 6.79, S 6.80.

### 5H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridin-5-one (**22**)<sup>62</sup>

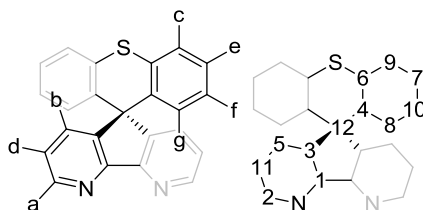


1,10-Phenanthroline (20 g, 0.11 mol) and KOH (20 g, 0.36 mol) were dissolved in H<sub>2</sub>O (1.5 L) and heated to boiling. A hot solution of KMnO<sub>4</sub> (50 g, 0.32 mol) in H<sub>2</sub>O (800 mL) was then added over 3 h with stirring. On completion of the addition, the reaction mixture was boiled for a further 10 min then filtered hot. The range filtrate was cooled and extracted with chloroform (3x500 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent removed under reduced pressure. The solid residue was recrystallized in acetone to give yellow needles (6.6 g, 33%)

- mp (toluene) = 216-217°C.
- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.74 (dd,  $J$  = 5.1, 1.6 Hz, 2H, Ha), 7.93 (dd,  $J$  = 7.5, 1.6 Hz, 2H, Hb), 7.29 (dd,  $J$  = 7.5, 5.1 Hz, 2H, Hc).

## Experimental procedures

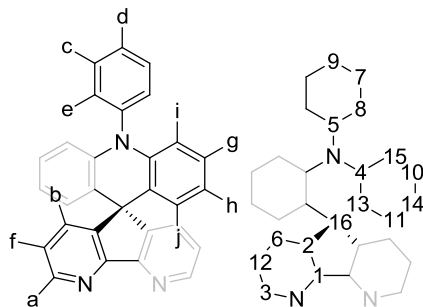
### spiro[thioxanthene-9,5'-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridine] STX-DAF



The general procedure for the synthesis of 2 $\pi$ -1spiro compounds was performed with (2-iodophenyl)(phenyl)sulfane (**13**) as the haloaryl, and with (**22**) in 150 mL of dry THF as the ketone solution. The residue was dissolved in 1,2-dichlorobenzene (50 mL) and the solution was heated to reflux, methane sulfonic acid (3 mL) was then added and the mixture was stirred at reflux for 30 min. Water (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to give a colorless solid (0.33 g, 39%).

- [column conditions]: Silica cartridge 24 g Gold (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm); methanol in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 40 mL/min (20 min / 1% $\rightarrow$ 3); collected fraction: 11-20 min].
- mp (toluene) = 255°C (destruction).
- IR (ATR Platinum): 3057, 3016, 1581, 1562, 1464, 1437, 1418, 1402, 1294, 1288, 1279, 1271, 1236, 1157, 1126, 1113, 1101, 1063, 1043, 932, 876, 852, 797, 750, 727, 712, 679, 646, 625, 482, 449, 420  $\text{cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.74 (dd,  $J$  = 4.8, 1.5 Hz, 2H, Ha), 7.97 (dd,  $J$  = 7.8, 1.5 Hz, 2H, Hb), 7.48 (ddd,  $J$  = 7.9, 1.1, 0.4 Hz, 2H, Hc), 7.25 (dd,  $J$  = 7.8, 4.8 Hz, 2H, Hd), 7.22 (ddd,  $J$  = 7.9, 7.3, 1.3 Hz, 2H, He), 6.92 (ddd,  $J$  = 8.0, 7.3, 1.1 Hz, 2H, Hf), 6.54 (ddd,  $J$  = 8.0, 1.4, 0.4 Hz, 2H, Hg).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  157.8 (C, C1), 151.3 (CH, C2), 148.6 (C, C3), 135.8 (C, C4), 133.7 (CH, C5), 132.1 (C, C6), 128.4 (CH, C7), 128.0 (CH, C8), 127.1 (CH, C9), 127.0 (CH, C10), 124.5 (CH, C11), 57.1 (spiroC, C12).
- HRMS (ASAP): (Found:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 351.0956;  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}$  required 351.09560).

### 10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,5'-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dipyridine] SPA-DAF



The general procedure for the synthesis of 2 $\pi$ -1spiro compounds was performed with 2-bromophenyl-diphenylamine as the haloaryl, and with (**22**) in 150 mL of dry THF as the ketone solution. The residue was dissolved in 1,2-dichlorobenzene (50 mL) and the solution was heated to reflux, methane sulfonic acid (3 mL) was then added and the mixture was stirred at reflux for 30 min. Water (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was precipitated in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /cyclohexane to afford a colorless solid (0.46 g, 47%).

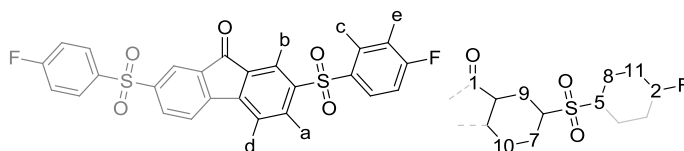
- mp ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /cyclohexane) = 278-281°C (destruction).
- IR (ATR Platinum): 3078, 3034, 3024, 3009, 2984, 1589, 1568, 1560, 1500, 1500, 1479, 1479, 1448, 1448, 1435, 1396, 1338, 1337, 1271, 1236, 1221, 1171, 1157, 1076, 1059, 1020, 939, 905, 895, 800, 771, 750, 696, 662, 654, 642, 623, 544, 527, 480, 459, 411  $\text{cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.73 (dd,  $J$  = 4.8, 1.3 Hz, 2H, Ha), 7.79 (dd,  $J$  = 7.7, 1.3 Hz, 2H, Hb), 7.77 – 7.71 (m, 2H, Hc), 7.61 (tt,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 1H, Hd), 7.52 – 7.47 (m, 2H, He), 7.29 (dd,  $J$  = 7.7, 4.8 Hz, 2H, Hf),



## Experimental procedures

- 6.96 (ddd,  $J = 8.3, 7.3, 1.6$  Hz, 2H, Hg), 6.58 (ddd,  $J = 7.8, 7.3, 1.2$  Hz, 2H, Hh), 6.40 (dd,  $J = 8.3, 1.2$  Hz, 2H, Hi), 6.38 (dd,  $J = 7.8, 1.6$  Hz, 2H, Hj).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  157.6 (C, C1), 151.1 (C, C2), 150.8 (CH, C3), 142.2 (C, C4), 141.2 (C, C5), 133.7 (CH, C6), 131.7 (CH, C7), 131.5 (CH, C8), 129.3 (CH, C9), 128.4 (CH, C10), 127.7 (CH, C11), 124.6 (CH, C12), 122.8 (C, C13), 121.2 (CH, C14), 115.6 (CH, C15), 53.5 (spiroC, C16).
  - HRMS (ESI<sup>+</sup>, MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 95/5): (Found:  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 410.1667;  $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Na}$  required 410.16572).

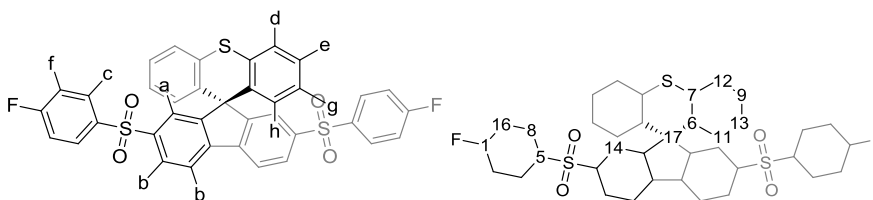
### 2,7-bis((4-fluorophenyl)sulfonyl)-9H-fluoren-9-one (24)



In a Schlenk tube, 2,7-diiodofluorenone (0.50 g, 1.15 mmol), 4-fluoro-thiophenol (0.28 mL, 2.58 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.70 g, 5.10 mmol) and copper(I) iodide (22 mg, 0.12 mmol) were added to a solution of ethylene glycol (0.3 mL) and propan-2-ol (2.5 mL). The Schlenk tube was degassed, and the mixture was allowed to stir at  $80^\circ\text{C}$  for 20 h under an argon atmosphere. The resulting mixture was then quenched with addition of water (50 mL) and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x50 mL). The combined organic layers were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and evaporated in under reduced pressure to afford a red solid.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added (100 mL) and *m*-chloroperoxybenzoic acid (0.99 g, 5.75 mmol) was added to the red solution, a fast (20 s) discoloration occurred and the light green solution was stirred 10 min at  $20^\circ\text{C}$ . Solvents were removed under reduced pressure and purification by column chromatography on silica gel to afford a light yellow-green solid (0.54 g, 95%).

- [column conditions: Silica cartridge 12 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm); dichloromethane in light petroleum at 60 mL/min (4 min / 50%→100% ; 6 min / 100%); collected fraction: 4.5-8 min].
- mp ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $257^\circ\text{C}$ .
- IR (ATR Platinum): 3103, 3068, 1724, 1608, 1601, 1587, 1491, 1450, 1404, 1323, 1290, 1225, 1163, 1148, 1128, 1086, 1057, 1009, 964, 945, 920, 837, 816, 783, 727, 706, 683, 654, 573, 546, 507, 488, 471, 463, 411  $\text{cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.20 – 8.12 (m, 4H, Ha+Hb), 8.03 – 7.95 (m, 4H, Hc), 7.82 – 7.78 (m, 2H, Hd), 7.28 – 7.18 (m, 4H, He).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  189.9 (C, C1), 166.4 (C, C2, d,  $J = 256.1$  Hz), 147.2 (C), 144.6 (C), 137.4 (C, C5, d,  $J = 3.2$  Hz), 135.8 (C), 135.0 (CH, C7), 131.3 (CH, C8, d,  $J = 9.7$  Hz), 124.2 (CH, C9), 123.0 (CH, C10), 117.4 (CH, C11, d,  $J = 22.9$  Hz).
- HRMS (ASAP): (Found:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 497.0328;  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{F}_2\text{S}_2$  required 497.03235).

### 2',7'-bis((4-fluorophenyl)sulfonyl)spiro[thioxanthene-9,9'-fluorene] STX-DSO<sub>2</sub>F\*



The general procedure for the synthesis of  $2\pi$ -spiro compounds was performed with (2-iodophenyl)(phenyl)sulfane (**13**) as the haloaryl, and with (**24**) in 200 mL of dry THF as the ketone solution. The residue was dissolved in acetic acid (50 mL) and the solution was heated to reflux, HCl 37% in water (5 mL) was then added and the mixture was stirred at reflux for 2h. After 2h at  $20^\circ\text{C}$  the precipitate was collected by filtration to afford a colorless solid (1.04 g, 65 %).

- mp (AcOH)  $> 350^\circ\text{C}$ .

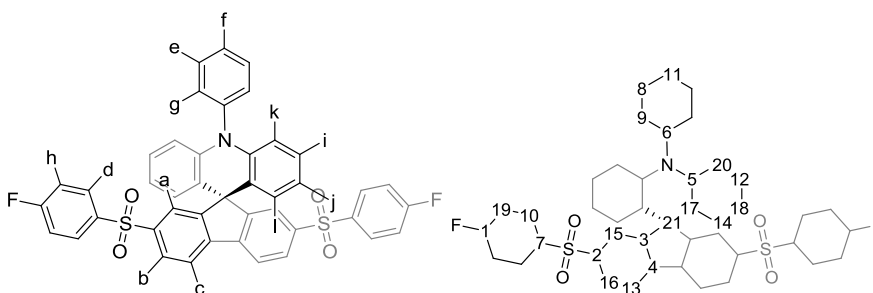
## Experimental procedures

- IR (ATR Platinum): 3099, 3062, 1587, 1493, 1470, 1402, 1321, 1286, 1238, 1171, 1157, 1146, 1128, 1090, 1067, 1045, 1013, 1005, 839, 820, 768, 760, 739, 710, 694, 673, 662, 636, 600, 575, 567, 530, 515, 447, 413  $\text{cm}^{-1}$ .

\* Due to the overlapping of b signals in  $^1\text{H}$  NMR, some of  $^{13}\text{C}$  signals couldn't be assigned

- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.19 (t,  $J = 1.2$  Hz, 2H, Ha), 7.96 (d,  $J = 1.2$  Hz, 4H, Hb), 7.85 (d,  $J = 9.1$  Hz, 4H, Hc), 7.52 (ddd,  $J = 7.9, 1.4, 0.4$  Hz, 2H, Hd), 7.23 (ddd,  $J = 7.9, 7.3, 1.3$  Hz, 2H, He), 7.15 (d,  $J = 9.1$  Hz, 4H, Hf), 6.84 (ddd,  $J = 8.0, 7.3, 1.4$  Hz, 2H, Hg), 6.31 (ddd,  $J = 8.0, 1.3, 0.4$  Hz, 2H, Hh).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  166.1 (d,  $J = 255.5$  Hz, C, C1), 155.9 (C), 143.3 (C), 142.9 (C), 138.0 (d,  $J = 3.2$  Hz, C, C5), 135.3 (C, C6), 131.9 (C, C7), 131.1 (d,  $J = 9.7$  Hz, CH, C8), 128.7 (CH, C9), 128.7 (CH), 127.8 (CH, C11), 127.4 (CH, C12), 127.0 (CH, C13), 125.4 (CH, C14), 122.8 (CH), 117.15 (d,  $J = 22.8$  Hz, CH, C16), 61.42 (spiroC, C17).
- HRMS ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): (Found:  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 703.0277;  $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{F}_2\text{S}_2$  required 703.02799).

### 2',7'-bis((4-fluorophenyl)sulfonyl)-10-phenyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] SPA- $\text{DSO}_2\text{F}$

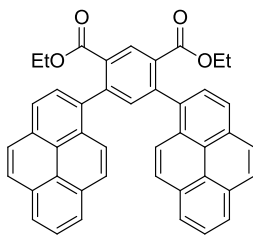


The general procedure for the synthesis of  $2\pi$ -1spiro compounds was performed with 2-bromophenyl-diphenylamine as the haloaryl, and with **(24)** in 200 mL of dry THF as the ketone solution. The residue was dissolved in acetic acid (50 mL) and the solution was heated to reflux, HCl 37% in water (5 mL) was then added and the mixture was stirred at reflux for 2h. Water (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 150 mL). The combined organic extracts were washed with a saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution (2 x 50 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to give a yellow solid (1.35 g, 78 %).

- [column conditions: Silica cartridge 40 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm);  $\text{CHCl}_3$  in light petroleum at 50 mL/min (19 min / 70%→100%); collected fraction: 7-14 min].
- mp (toluene) > 350°C.
- IR (ATR Platinum): 3103, 3066, 3039, 3022, 1589, 1493, 1477, 1446, 1404, 1335, 1319, 1288, 1269, 1236, 1169, 1144, 1113, 1088, 1057, 1013, 1005, 833, 818, 777, 754, 743, 700, 677, 663, 633, 621, 573, 565, 542, 523, 496, 469, 409  $\text{cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  8.08 (s, 2H, Ha), 7.97 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, Hb), 7.92 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, Hc), 7.86 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H, Hd), 7.80 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H, He), 7.65 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, Hf), 7.59 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, Hg), 7.14 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H, Hh), 7.00 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H, Hi), 6.54 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H, Hj), 6.47 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, Hk), 6.21 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H, Hl).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  166.0 (d,  $J = 255.4$  Hz, C, C1), 158.1 (C, C2), 143.2 (C, C3), 142.6 (C, C4), 142.0 (C, C5), 141.0 (C, C6), 138.1 (d,  $J = 3.2$  Hz, C, C7), 131.8 (CH, C8), 131.5 (CH, C9), 131.0 (d,  $J = 9.7$  Hz, CH, C10), 129.4 (CH, C11), 128.7 (CH, C12), 128.4 (CH, C13), 127.1 (CH, C14), 125.5 (CH, C15), 122.68 (CH, C16), 122.6 (C, C17), 121.3 (CH, C18), 117.1 (d,  $J = 22.8$  Hz, CH, C19), 115.9 (CH, C20), 58.3 (spiroC, C21).
- HRMS ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ , 90/10): (Found:  $[\text{M}]^+$ , 723.1344;  $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{F}_2\text{S}_2$  required 723.13441).

## Experimental procedures

### Diethyl-4,6-di(pyren-1-yl)isophthalate (25)\*



Diethyl 4,6-dibromoisophthalate<sup>60</sup> (0.50 g, 1.32 mmol), pyren-1-yl boronic acid (0.71 g, 2.89 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.60 g, 9.07 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.16 g, 0.14 mmol) were dissolved in a degassed mixture of toluene/water (30 mL / 9.5 mL). The mixture was warmed to 110°C and stirred overnight. After cooling to room temperature, saturated solution of ammonium chloride (30 mL) was added, and organic layer was extracted with dichloromethane (4 x 75 mL). The combined organic extracts were dried over magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to afford a yellow-brown solid (0.71 g, 86 %).

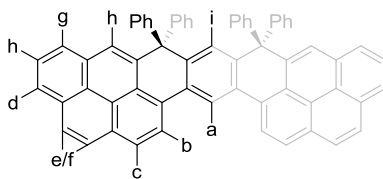
- **[column conditions]:** Silica cartridge 4 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (280 nm, 370 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in light petroleum at 50 mL/min (7 min / 10%; 8 min / 10%→50%; 14 min / 50%); collected fraction: 18-28 min].

- mp (light petroleum) = 103°C.

\* This molecule is not perfectly symmetric: there are two different signals for Me group in <sup>1</sup>H NMR and most of signals are doubled in <sup>13</sup>C NMR (38 signals detected for 44 signals expected)

- <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  8.80 (s, 1H), 8.28 – 8.16 (m, 6H), 8.13 – 7.91 (m, 12H), 7.74 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H), 3.96 – 3.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.60 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, Me), 0.59 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, Me).
- <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  167.1 (C), 145.1 (C), 145.14 (C), 137.05 (CH), 136.9 (CH), 136.6 (C), 136.5 (C), 132.64 (CH), 132.59 (CH), 132.24 (C), 132.23 (C), 131.97 (C), 131.96 (C), 131.40 (C), 131.39 (C), 129.3 (C), 128.34 (CH), 128.31 (CH), 128.1 (CH), 127.91 (CH), 127.91 (CH), 127.32 (CH), 127.29 (CH), 126.67 (CH), 126.66 (CH), 125.9 (CH), 125.6 (CH), 125.19 (CH), 125.17 (CH), 125.16 (C), 125.15 (C), 124.94 (C), 124.91 (C), 124.87 (CH), 124.8 (CH), 61.5 (CH<sub>2</sub>), 13.71 (Me), 13.70 (Me).
- HRMS (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone, 95/5): (Found: [M+Na]<sup>+</sup>, 645.2035; C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Na required 645.20363).

### 7,7,9,9-tetraphenyl-7,9-dihydro-dinaphtho[2,1,8,7-defg:2',1',8',7'-lmno]heptacene (H)\*



A phenyllithium solution (2.6 mL, 4.62 mmol) 1.8M in Bu<sub>2</sub>O was added dropwise to a solution of diester (25) (0.48 g, 0.77 mmol) dissolved in dry THF (20 mL) at -10°C. After 30 min at -10°C, the reaction was quenched by addition of methanesulfonic acid (1.0 mL, 15.4 mmol) and the mixture stirred at 20°C for 30 min. Then the mixture was quenched by addition of water (20 mL) and the organic layer was extracted with dichloromethane (3 x 100 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was then purified by flash chromatography on silica gel to afford a yellow-brown solid (0.68 g, 95%).

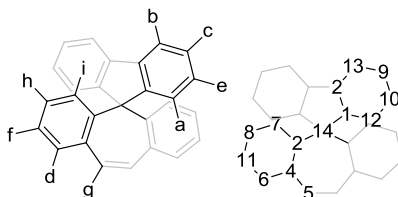
- **[column conditions]:** Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (280 nm, 370 nm); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in light petroleum at 50 mL/min (15 min / 10%→50%; 10 min / 50%; 10 min / 50%→100%); collected fraction: 12-30 min].
- mp (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) > 350°C (destruction).
- IR (ATR Platinum): 3045, 1487, 1445, 1184, 1072, 1034, 962, 905, 872, 835, 810, 793, 750, 692, 656, 640, 596, 496, 467, 440 cm<sup>-1</sup>.

\* Due to the complex structure of the molecule, <sup>13</sup>C NMR signals weren't assigned.

## Experimental procedures

- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  9.04 (s, 1H, Ha), 8.88 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, Hb), 8.35 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H, Hc), 8.19 (dd,  $J = 7.3, 1.4$  Hz, 2H, Hd), 8.13 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, He), 8.09 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, Hf), 8.03 (dd,  $J = 7.8, 1.4$  Hz, 2H, Hg), 8.00 – 7.94 (m, 2H, Hh), 7.75 (s, 2H, Hi), 7.18 – 7.08 (m, 12H, Ph), 7.06 – 6.98 (m, 8H, Ph), 6.84 (s, 1H, Hj).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  147.4 (C), 142.1 (C), 141.0 (C), 135.7 (CH), 132.5 (C), 131.8 (C), 131.7 (CH), 131.3 (C), 130.6 (CH), 129.8 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (C), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (C), 125.7 (CH), 125.6 (CH), 124.9 (C), 124.1 (C), 120.9 (CH), 120.5 (CH), 60.6 (C).
- HRMS (ESI $^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): (Found:  $[\text{M}]^+$ , 806.2964;  $\text{C}_{64}\text{H}_{38}$  required 806.29680).

### spiro[dibenzo[a,d][7]annulene-5,9'-fluorene] (I)

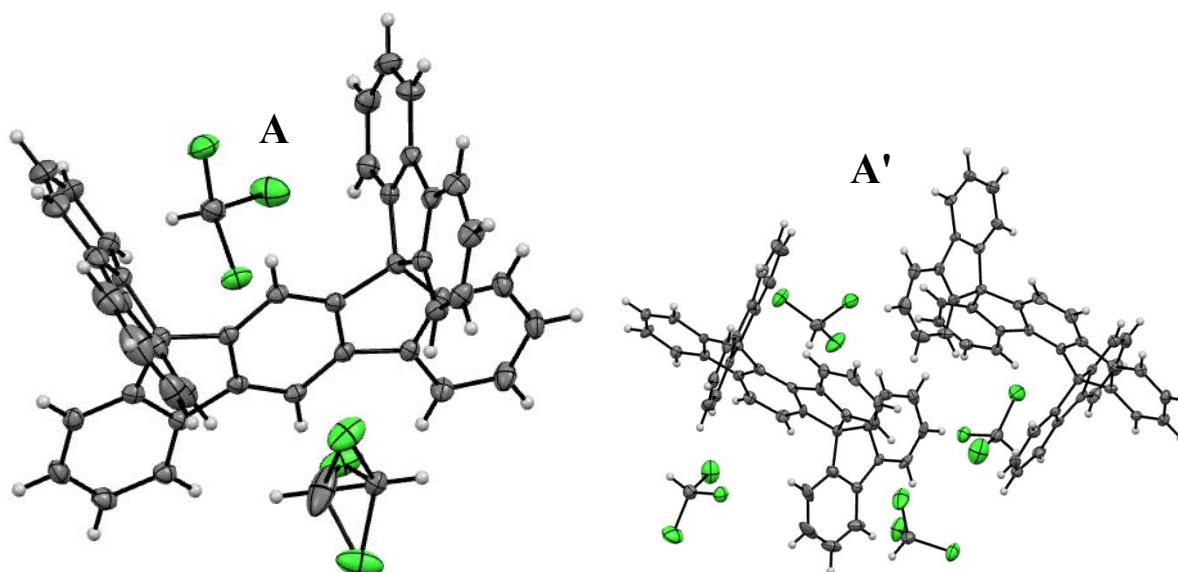


2-iodo-1,1'-biphenyl (0.90 g, 3.20 mmol) was dissolved in dry THF (10 mL) and cooled down to  $-80^\circ\text{C}$ . A 2.5 M pentane solution of *n*-BuLi (1.28 mL, 3.20 mmol) was then added dropwise into the solution at  $-80^\circ\text{C}$  in 2 min. The resulting yellow mixture was stirred at the same temperature for 45 min and 5-dibenzosuberone (0.62 g, 3.00 mmol) dissolved in dry THF was then added dropwise in 10 min. The mixture was stirred 1 h at  $-80^\circ\text{C}$  and 30 min at  $20^\circ\text{C}$ . Brine (10 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 10 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in acetic acid (30 mL) and the solution was heated to reflux, HCl 37% in water (1 mL) was then added and the mixture was stirred at reflux for 30 min. Water (50 mL) was added, and the mixture was extracted with dichloromethane (3 x 50 mL). The combined organic extracts were washed with a saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution (2 x 50 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography on silica gel to give a colorless solid (0.87 g, 85 %).

- [column conditions: Silica cartridge 24 g (Serlabo); solid deposit on Celite®;  $\lambda_{\text{detection}}$ : (254 nm, 280 nm); ethyl acetate in light petroleum at 40 mL/min (26 min / 1%→4%; 10 min / 70%; 10 min / 100%); collected fraction: 29-45 min].
- mp (toluene) =  $242^\circ\text{C}$  (destruction).
- IR (ATR Platinum): 3065, 3053, 3030, 1489, 1475, 1446, 1433, 1298, 1271, 1171, 1163, 1067, 1032, 1007, 972, 945, 930, 920, 906, 881, 864, 800, 785, 758, 741, 729, 710, 677, 646, 629, 617, 517, 482, 463, 449,  $420\text{ cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  7.97 (ddd,  $J = 7.8, 1.1, 0.7$  Hz, 2H, Ha), 7.78 (ddd,  $J = 7.6, 1.3, 0.7$  Hz, 2H, Hb), 7.41 (dd,  $J = 7.6, 1.1$  Hz, 2H, Hc), 7.39 (dd,  $J = 7.7, 1.6$  Hz, 2H, Hd), 7.30 – 7.25 (m, 2H, He), 7.25 – 7.19 (m, 2H, Hf), 6.97 (s, 2H, Hg), 6.99 – 6.93 (m, 2H, Hh), 6.88 (dd,  $J = 8.2, 1.5$  Hz, 2H, Hi).
- $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  153.5 (C, C1), 142.3 (C, C2), 139.4 (C, C3), 137.0 (C, C4), 133.8 (CH, C5), 132.9 (CH, C6), 129.2 (CH, C7), 128.9 (CH, C8), 128.6 (CH, C9), 128.1 (CH, C10), 127.9 (CH, C11), 127.5 (CH, C12), 120.8 (CH, C13), 66.6 (spiroC, C14).
- HRMS (ASAP): (Found:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 343.1488;  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}$  required 343.14868).

## X-Ray

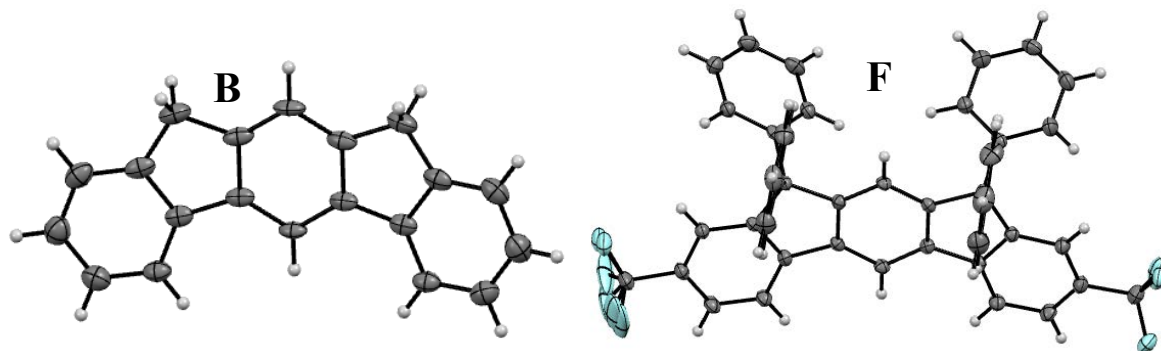
### Crystal data and structure refinement for compounds (A) and (A'):



	A		A'	
Empirical formula	$C_{46}H_{28}Cl_6$		$C_{96}H_{56}Cl_{12}$	
Formula weight	793.38		1586.77	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		Monoclinic	
Space group	P21/n		Pc	
Unit cell dimensions	$a = 14.8298(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	$a = 14.2095(18)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.5860(8)$ Å	$\beta = 91.779(3)^\circ$	$b = 14.157(2)$ Å	$\beta = 100.751(6)^\circ$
	$c = 15.1565(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	$c = 18.981(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3726.2(3)$ Å <sup>3</sup>		$3751.3(9)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4		2	
Density (calculated)	$1.414$ Mg/m <sup>3</sup>		$1.405$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$0.495$ mm <sup>-1</sup>		$0.492$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1624		1624	
Crystal size	$0.34 \times 0.32 \times 0.29$ mm <sup>3</sup>		$0.24 \times 0.23 \times 0.11$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	$1.82$ to $27.46^\circ$		$1.44$ to $27.42^\circ$	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 18$ , $-21 \leq k \leq 21$ , $-16 \leq l \leq 19$		$-18 \leq h \leq 17$ , $-18 \leq k \leq 16$ , $-24 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	32187		25956	
Independent reflections	8406 [R(int) = 0.0387]		14574 [R(int) = 0.0365]	
Completeness to theta = $27.46^\circ$	98.60%		98.90%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.866 and 0.845		0.947 and 0.889	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8406 / 15 / 479		14574 / 2 / 937	
Goodness-of-fit on F2	1.038		1.074	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1257		R1 = 0.0703, wR2 = 0.1804	
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1458		R1 = 0.0781, wR2 = 0.1889	
Largest diff. peak and hole	0.773 and -0.985 e.Å <sup>-3</sup>		3.013 and -0.531 e.Å <sup>-3</sup>	

## X-Ray

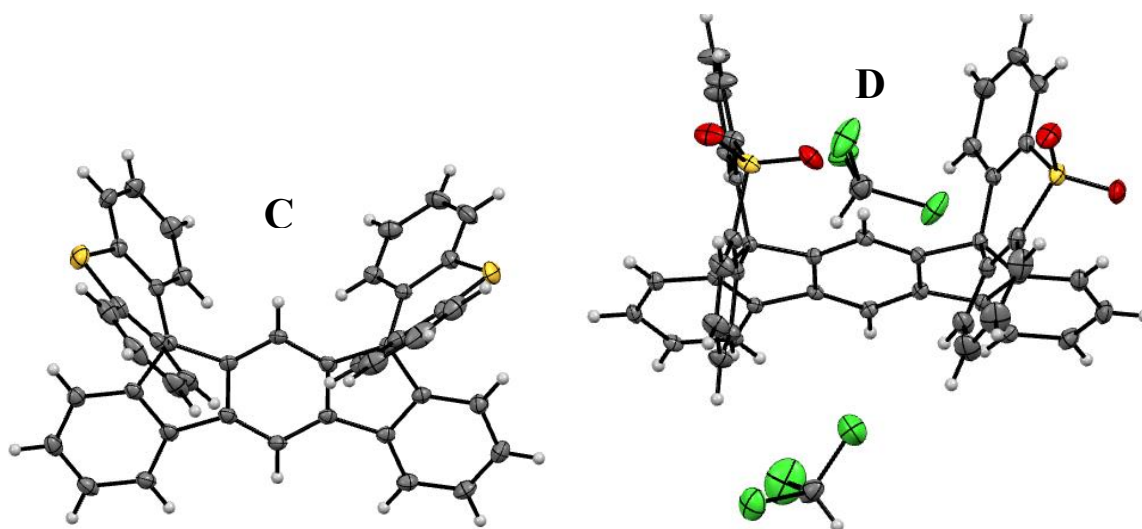
### Crystal data and structure refinement for compounds (B) and (F):



	B		F	
Empirical formula	$C_{20}H_{14}$		$C_{46}H_{28}F_6$	
Formula weight	254.31		694.68	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic		Triclinic	
Space group	Pnma		P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.7493(3) Å	$\alpha = 90^\circ$	a = 9.7683(5) Å	$\alpha = 109.534(2)^\circ$
	b = 25.8634(14) Å	$\beta = 90^\circ$	b = 13.3698(6) Å	$\beta = 97.785(2)^\circ$
	c = 7.7663(4) Å	$\gamma = 90^\circ$	c = 14.7339(6) Å	$\gamma = 103.881(2)^\circ$
Volume	1355.68(12) Å <sup>3</sup>		1710.92(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4		2	
Density (calculated)	1.246 Mg/m <sup>3</sup>		1.348 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.070 mm <sup>-1</sup>		0.495 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	536		716	
Crystal size	0.21 x 0.12 x 0.01 mm <sup>3</sup>		0.21 x 0.12 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.57 to 27.5°		1.41 to 27.56°	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 7, -33 ≤ k ≤ 33, -7 ≤ l ≤ 10		-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	6436		22976	
Independent reflections	1590 [R(int) = 0.0282]		7832 [R(int) = 0.0278]	
Completeness to theta = 27.46°	99.80%		99.10%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.999 and 0.992		0.994 and 0.986	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1590 / 0 / 94		7832 / 33 / 479	
Goodness-of-fit on F2	1.256		1.099	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1625		R1 = 0.0462, wR2 = 0.1268	
R indices (all data)	R1 = 0.0839, wR2 = 0.1848		R1 = 0.0683, wR2 = 0.146	
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.239 e.Å <sup>-3</sup>		0.516 and -0.657 e.Å <sup>-3</sup>	

## X-Ray

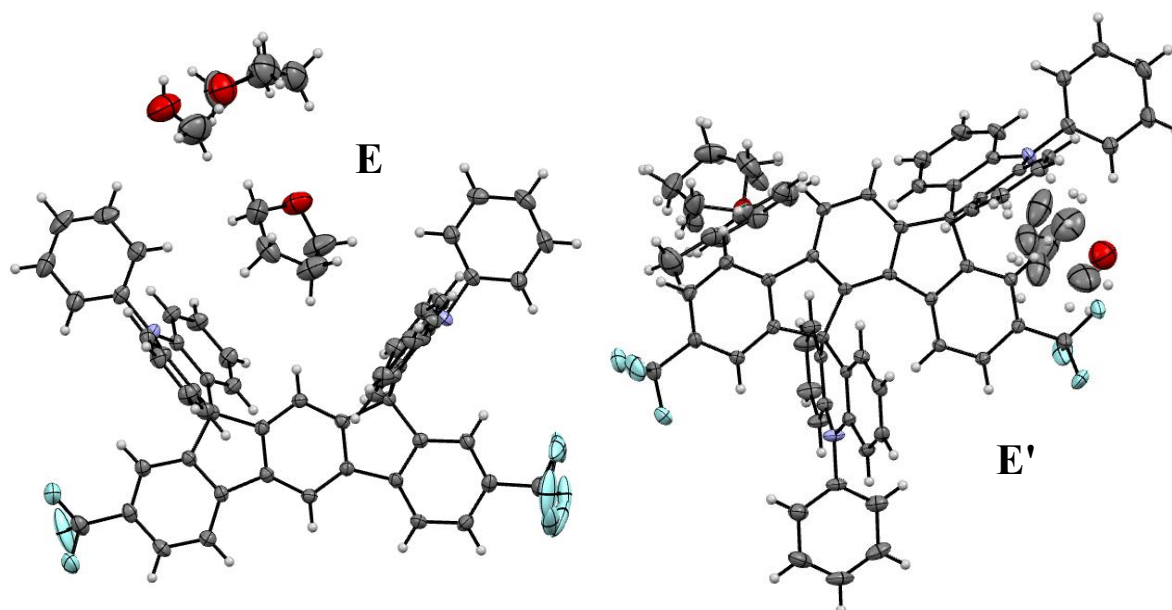
### Crystal data and structure refinement for compounds (C) and (D):



	C		D	
Empirical formula	$C_{44}H_{26}S_2$		$C_{46}H_{28}Cl_6O_4S_2$	
Formula weight	618.77		921.5	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic		Triclinic	
Space group	P-1		P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10.4125(2)$ Å	$\alpha = 83.042(5)^\circ$	$a = 10.5650(9)$ Å	$\alpha = 79.0930(10)^\circ$
	$b = 12.7310(3)$ Å	$\beta = 69.919(4)^\circ$	$b = 14.5906(15)$ Å	$\beta = 72.6340(10)^\circ$
	$c = 12.7806(3)$ Å	$\gamma = 76.494(4)^\circ$	$c = 14.7930(15)$ Å	$\gamma = 73.8340(10)^\circ$
Volume	$1542.61(6)$ Å <sup>3</sup>		$2080.4(3)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2		2	
Density (calculated)	$1.332$ Mg/m <sup>3</sup>		$1.471$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$0.206$ mm <sup>-1</sup>		$0.558$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	644		940	
Crystal size	$0.45 \times 0.26 \times 0.08$ mm <sup>3</sup>		$0.26 \times 0.09 \times 0.07$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	$1.68$ to $27.47^\circ$		$1.44$ to $27.48^\circ$	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-16 \leq l \leq 16$		$-13 \leq h \leq 13$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-19 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	25897		28376	
Independent reflections	7007 [R(int) = 0.0292]		9485 [R(int) = 0.0346]	
Completeness to theta = $27.46^\circ$	99.20%		99.40%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.984 and 0.938		0.962 and 0.942	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7007 / 0 / 415		9485 / 0 / 523	
Goodness-of-fit on F2	1.127		1.129	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.1049		R1 = 0.0448, wR2 = 0.1249	
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1238		R1 = 0.0591, wR2 = 0.1495	
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.465 e.Å <sup>-3</sup>		0.777 and -0.722 e.Å <sup>-3</sup>	

## X-Ray

**Crystal data and structure refinement for compound (E) and (E'):**

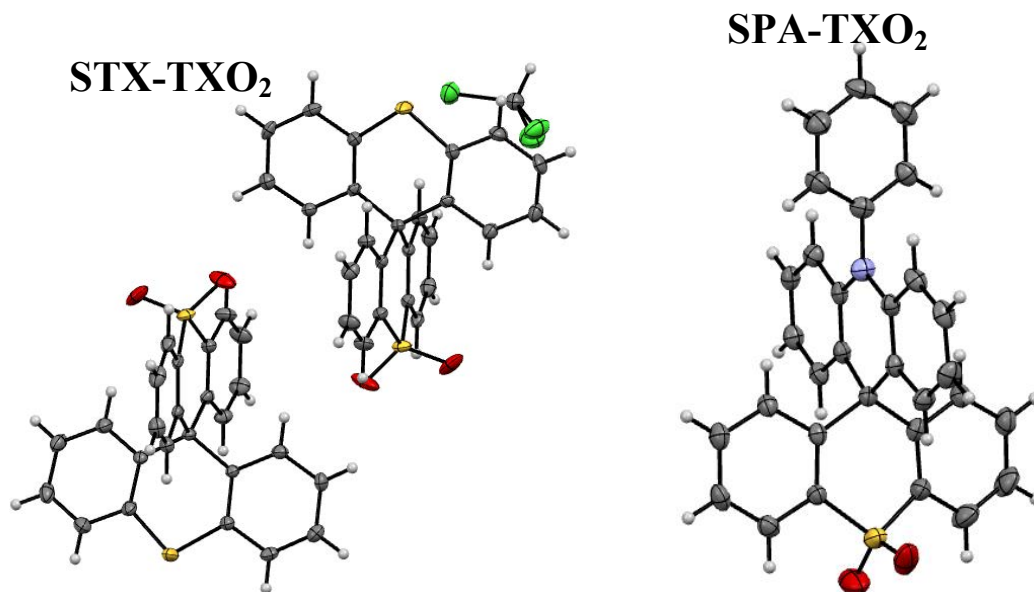


	E		E'	
Empirical formula	$C_{67}H_{54}F_6N_2O_3$		$C_{73}H_{58}F_6N_2O_2$	
Formula weight	1049.12		1109.21	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		Triclinic	
Space group	$P2_1/c$		$P-1$	
Unit cell dimensions	$a = 14.8009(7)$ Å	$\alpha = 86.583(7)^\circ$	$a = 14.4568(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.354(3)$ Å	$\beta = 66.342(5)^\circ$	$b = 14.7289(16)$ Å	$\beta = 94.423(4)^\circ$
	$c = 15.3480(14)$ Å	$\gamma = 68.965(5)^\circ$	$c = 15.5561(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5289.5(10) Å <sup>3</sup>		2818.0(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4		2	
Density (calculated)	1.317 Mg/m <sup>3</sup>		1.307 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.095 mm <sup>-1</sup>		0.091 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2192		1160	
Crystal size	0.34 x 0.32 x 0.29 mm <sup>3</sup>		0.12 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.32 to 27.46°		1.44 to 27.44°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 30, -19 ≤ l ≤ 16		-18 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	36046		33566	
Independent reflections	12061 [R(int) = 0.0504]		12814 [R(int) = 0.0394]	
Completeness to theta = 27.46°	99.70%		99.60%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.866 and 0.845		0.992 and 0.989	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	12061 / 15 / 746		12814 / 0 / 787	
Goodness-of-fit on F2	1.03		1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1747		R1 = 0.0506, wR2 = 0.1341	
R indices (all data)	R1 = 0.1153, wR2 = 0.2252		R1 = 0.078, wR2 = 0.167	
Largest diff. peak and hole	0.437 and -0.384 e.Å <sup>-3</sup>		0.463 and -0.335 e.Å <sup>-3</sup>	



## X-Ray

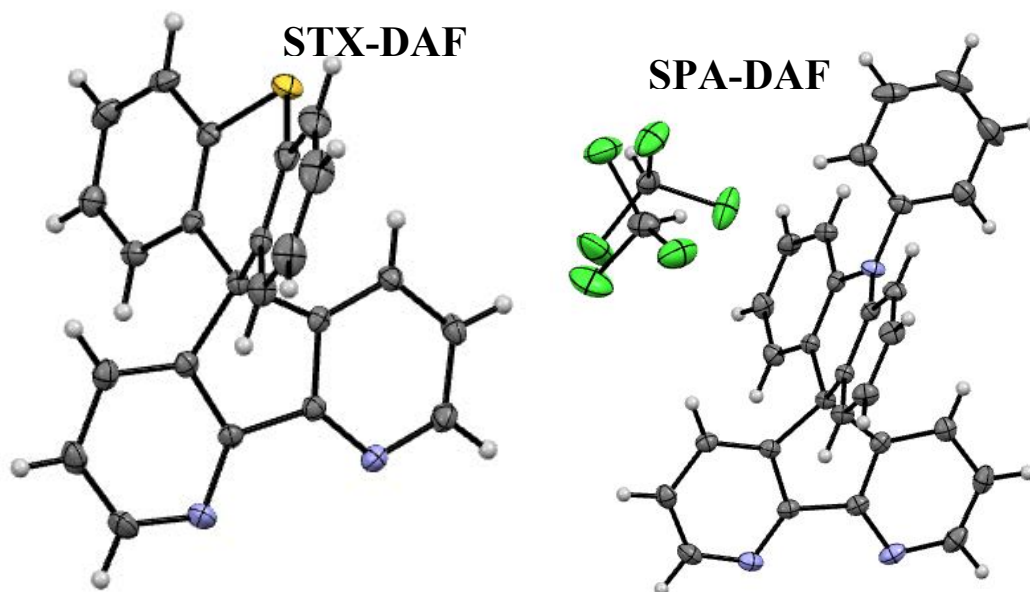
Crystal data and structure refinement for compound STX-TXO<sub>2</sub> and SPA-TXO<sub>2</sub>:



	STX-TXO <sub>2</sub>		SPA-TXO <sub>2</sub>	
Empirical formula	C <sub>51</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>		C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> N O <sub>2</sub> S	
Formula weight	944.4		471.56	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic		Triclinic	
Space group	P-1		P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.9757(2) Å	α = 101.4580(10) °	a = 8.8667(3) Å	α = 112.2520(10)°
	b = 9.3007(2) Å	β = 97.3160(10) °	b = 11.8588(3) Å	β = 95.2040(10)°
	c = 13.5937(3) Å	γ = 106.5770(10) °	c = 15.4264(4) Å	γ = 94.2860(10)°
Volume	1045.31(4) Å <sup>3</sup>		1484.57(7) Å <sup>3</sup>	
Z	1		2	
Density (calculated)	1.5 Mg/m <sup>3</sup>		1.055 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.469 mm <sup>-1</sup>		0.091 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	486		492	
Crystal size	0.12 x 0.08 x 0.01 mm <sup>3</sup>		0.45 x 0.32 x 0.21 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.56 to 27.49°		1.44 to 27.55°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 17		-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	17361		11134	
Independent reflections	7002 [R(int) = 0.0283]		6766 [R(int) = 0.0248]	
Completeness to theta = 27.46°	99.00%		98.60%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.995 and 0.956		0.972 and 0.950	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7002 / 3 / 560		6766 / 0 / 317	
Goodness-of-fit on F2	1.048		1.111	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0839		R1 = 0.0667, wR2 = 0.1868	
R indices (all data)	R1 = 0.0432, wR2 = 0.093		R1 = 0.0792, wR2 = 0.1940	
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.303 e.Å <sup>-3</sup>		0.601 and -0.421 e.Å <sup>-3</sup>	

## X-Ray

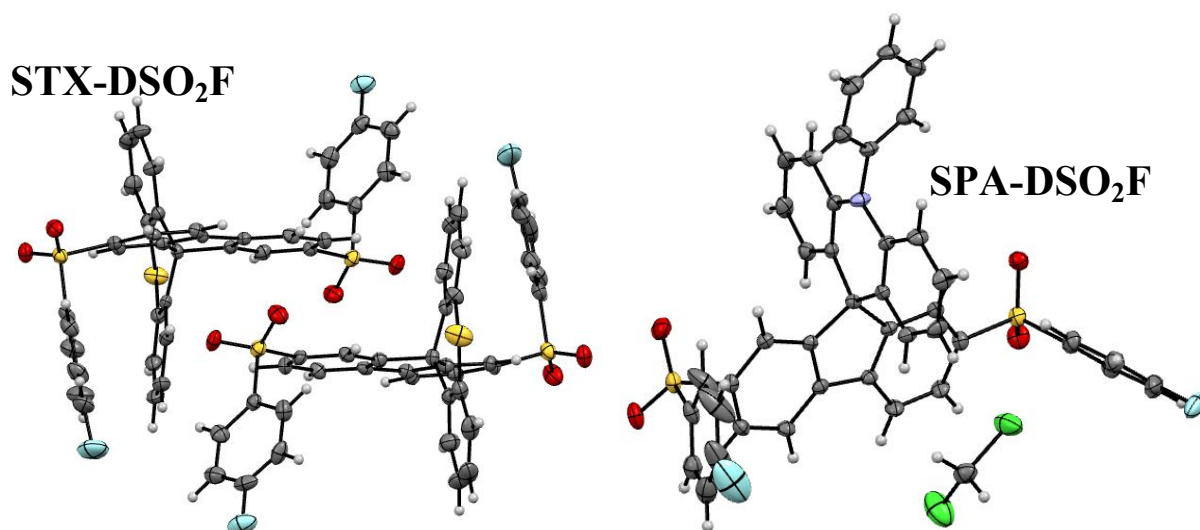
**Crystal data and structure refinement for compound STX-DAF and SPA-DAF:**



	STX-DAF		SPA-TXO <sub>2</sub>	
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S		C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	
Formula weight	350.42		648.21	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic		Monoclinic	
Space group	Pbca		P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 7.0720(3) Å	α = 90 °	a = 7.7816(5) Å	α = 90 °
	b = 19.5933(9) Å	β = 90 °	b = 17.2667(11) Å	β = 92.164(3) °
	c = 24.3261(11) Å	γ = 90 °	c = 21.6500(13) Å	γ = 90 °
Volume	3370.7(3) Å <sup>3</sup>		2906.9(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8		4	
Density (calculated)	1.381 Mg/m <sup>3</sup>		1.481 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.2 mm <sup>-1</sup>		0.619 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1456		1320	
Crystal size	0.34 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>		0.26 x 0.13 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.67 to 27.50°		1.51 to 27.5°	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 9, -19 ≤ k ≤ 25, -31 ≤ l ≤ 30		-10 ≤ h ≤ 7, -22 ≤ k ≤ 22, -28 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	16158		25701	
Independent reflections	3128 [R(int) = 0.0283]		6660 [R(int) = 0.0393]	
Completeness to theta = 27.46°	99.70%		99.80%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.982 and 0.974		0.964 and 0.908	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3864 / 0 / 235		6660 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F2	1.11		1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.1012		R1 = 0.0446, wR2 = 0.1185	
R indices (all data)	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1211		R1 = 0.0632, wR2 = 0.1324	
Largest diff. peak and hole	0.313 and -0.316 e.Å <sup>-3</sup>		0.525 and -0.666 e.Å <sup>-3</sup>	

## X-Ray

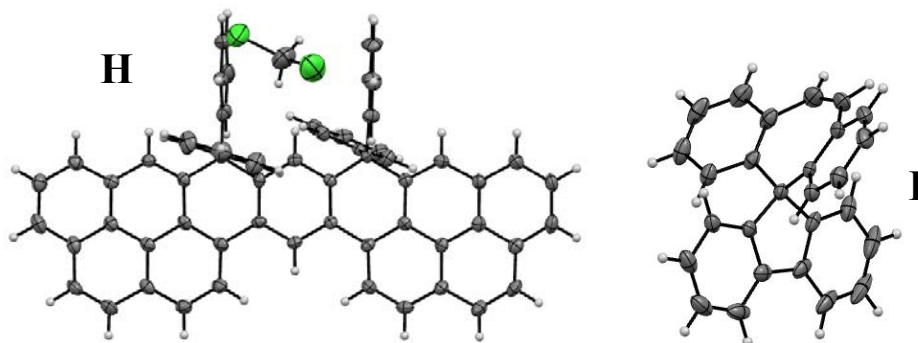
Crystal data and structure refinement for compound STX-DSO<sub>2</sub>F and SPA-DSO<sub>2</sub>F:



	STX-DSO <sub>2</sub> F		SPA-DSO <sub>2</sub> F	
Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>		C <sub>44</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	664.73		808.7	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub>		P2 <sub>1</sub> /a	
Unit cell dimensions	a = 8.4752(6) Å	α = 90 °	a = 20.2995(10) Å	α = 90°
	b = 26.5524(17) Å	β = 96.393(2) °	b = 8.8706(3) Å	β = 91.267(2) °
	c = 13.2657(9) Å	γ = 90 °	c = 20.4884(9) Å	γ = 90°
Volume	2966.7(3) Å <sup>3</sup>		3688.4(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4		4	
Density (calculated)	1.488 Mg/m <sup>3</sup>		1.456 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.306 mm <sup>-1</sup>		0.347 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1368		1664	
Crystal size	0.25 x 0.22 x 0.06 mm <sup>3</sup>		0.42 x 0.31 x 0.26 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.53 to 27.51°		0.99 to 27.52°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -34 ≤ k ≤ 23, -17 ≤ l ≤ 17		-25 ≤ h ≤ 26, -8 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	18799		18152	
Independent reflections	10150 [R(int) = 0.0403]		8468 [R(int) = 0.0354]	
Completeness to theta = 27.46°	99.80%		98.00%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.982 and 0.926		0.914 and 0.879	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10150 / 1 / 829		8468 / 0 / 496	
Goodness-of-fit on F2	1.067		1.05	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1103		R1 = 0.0446, wR2 = 0.1239	
R indices (all data)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1322		R1 = 0.0614, wR2 = 0.1421	
Largest diff. peak and hole	0.58 and -0.385 e.Å <sup>-3</sup>		0.778 and -0.668 e.Å <sup>-3</sup>	

## X-Ray

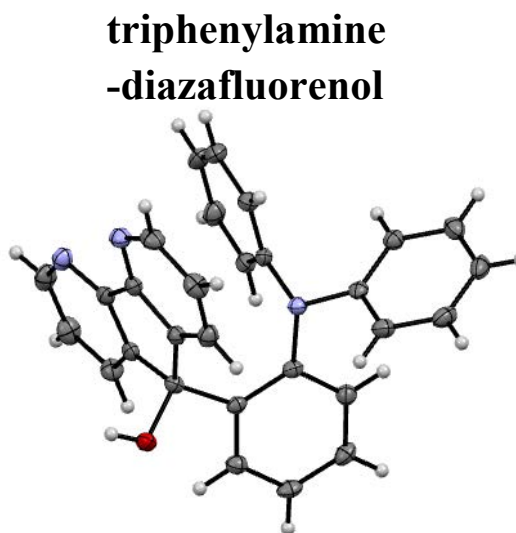
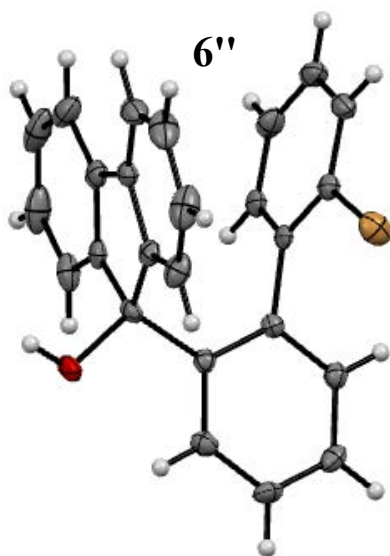
**Crystal data and structure refinement for compound (H) and (I):**



	H		I	
Empirical formula	C <sub>65</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub>		C <sub>27</sub> H <sub>18</sub>	
Formula weight	891.87		342.41	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n		P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.5987(8) Å	α = 90 °	a = 7.3700(4) Å	α = 90°
	b = 16.8102(13) Å	β = 103.135 °	b = 16.4206(12) Å	β = 100.448(2) °
	c = 21.1926(16) Å	γ = 90 °	c = 14.6354(10) Å	γ = 90 °
Volume	4370.9(5) Å <sup>3</sup>		1741.8(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4		4	
Density (calculated)	1.355 Mg/m <sup>3</sup>		1.306 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.195 mm <sup>-1</sup>		0.074 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1856		720	
Crystal size	0.18 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>		0.26 x 0.08 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.94 to 27.48 °		1.41 to 27.62°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 21, -27 ≤ l ≤ 24		-9 ≤ h ≤ 9, -21 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	37378		15535	
Independent reflections	9862 [R(int) = 0.1172]		4019 [R(int) = 0.0473]	
Completeness to theta = 27.46°	98.30%		99.10%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.992 and 0.870		0.994 and 0.993	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9862 / 0 / 604		4019 / 0 / 244	
Goodness-of-fit on F2	0.95		1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.071, wR2 = 0.1591		R1 = 0.0536, wR2 = 0.1293	
R indices (all data)	R1 = 0.1938, wR2 = 0.2204		R1 = 0.0875, wR2 = 0.1549	
Largest diff. peak and hole	0.357 and -0.639 e.Å <sup>-3</sup>		0.281 and -0.221 e.Å <sup>-3</sup>	

## X-Ray

Crystal data and structure refinement for compound 6'' and triphenylamine-diazafluorenol:



	6''		triphenylamine-diazafluorenol	
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> Br O		C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	
Formula weight	413.3		427.49	
Temperature	150(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		Triclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n		P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.6609(2) Å	α = 90 °	a = 8.5755(6) Å	α = 82.589(3) °
	b = 18.6805(5) Å	β = 99.9730(10) °	b = 10.4262(6) Å	β = 88.377(3) °
	c = 12.9748(4) Å	γ = 90 °	c = 11.8511(8) Å	γ = 89.054(3) °
Volume	1828.76(9) Å <sup>3</sup>		1050.24(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4		2	
Density (calculated)	1.501 Mg/m <sup>3</sup>		1.352 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.26 mm <sup>-1</sup>		0.083 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	840		448	
Crystal size	0.43 x 0.34 x 0.21 mm <sup>3</sup>		0.12 x 0.1 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.93 to 27.5 °		1.73 to 27.5 °	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 14		-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	14106		13095	
Independent reflections	4176 [R(int) = 0.0354]		4803 [R(int) = 0.0487]	
Completeness to theta = 27.46°	99.60%		99.50%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.662 and 0.414		0.998 and 0.990	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4176 / 0 / 245		4803 / 0 / 299	
Goodness-of-fit on F2	1.109		1.097	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0947		R1 = 0.0478, wR2 = 0.1194	
R indices (all data)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1069		R1 = 0.0689, wR2 = 0.1424	
Largest diff. peak and hole	0.659 and -0.646 e.Å <sup>-3</sup>		0.261 and -0.321 e.Å <sup>-3</sup>	

## DSC analysis

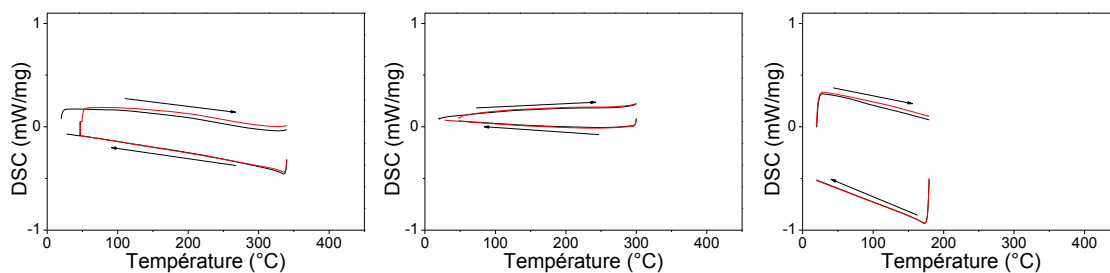


Figure 1. DSC of (A), (A') and (B)

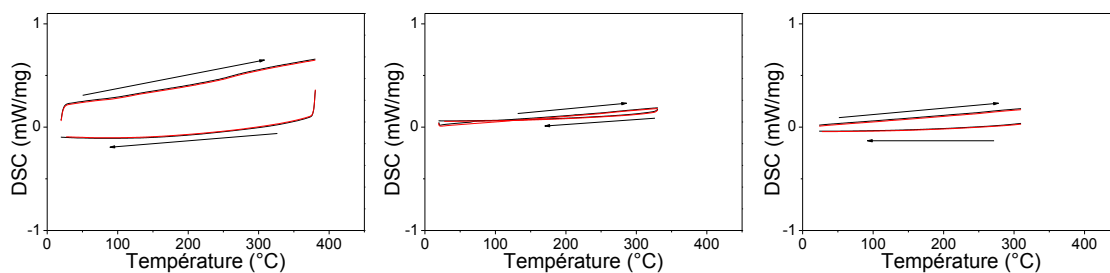


Figure 2. DSC of (D), (E) and (E')

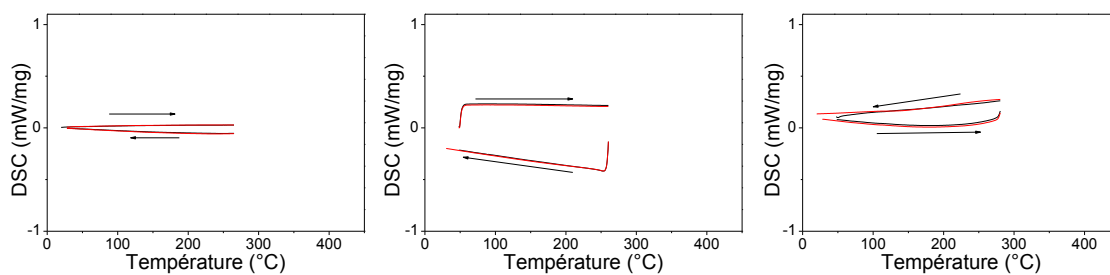


Figure 3. DSC of (F), STX-TXO<sub>2</sub> and SPA-TXO<sub>2</sub>

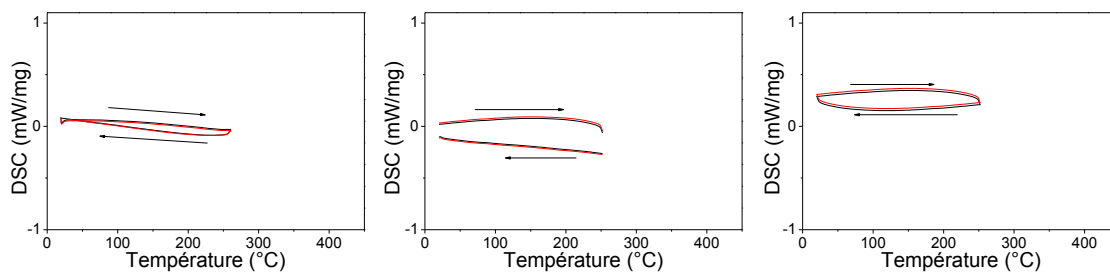


Figure 4. DSC of STX-DAF, SPA-DAF and STX-DSO<sub>2</sub>F

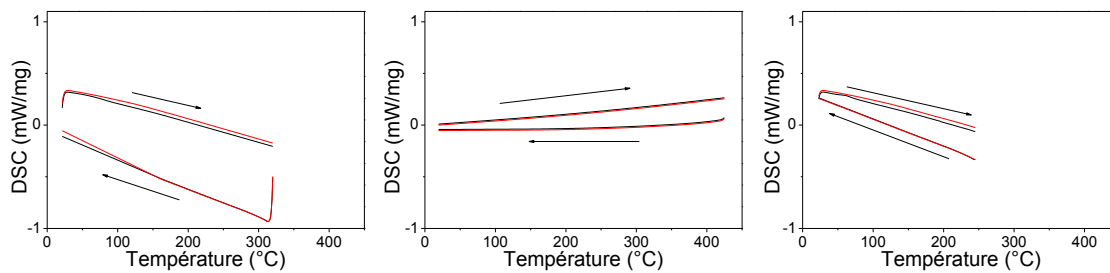


Figure 5. DSC of SPA-DSO<sub>2</sub>F, (H) and (I)

## Thin films absorption

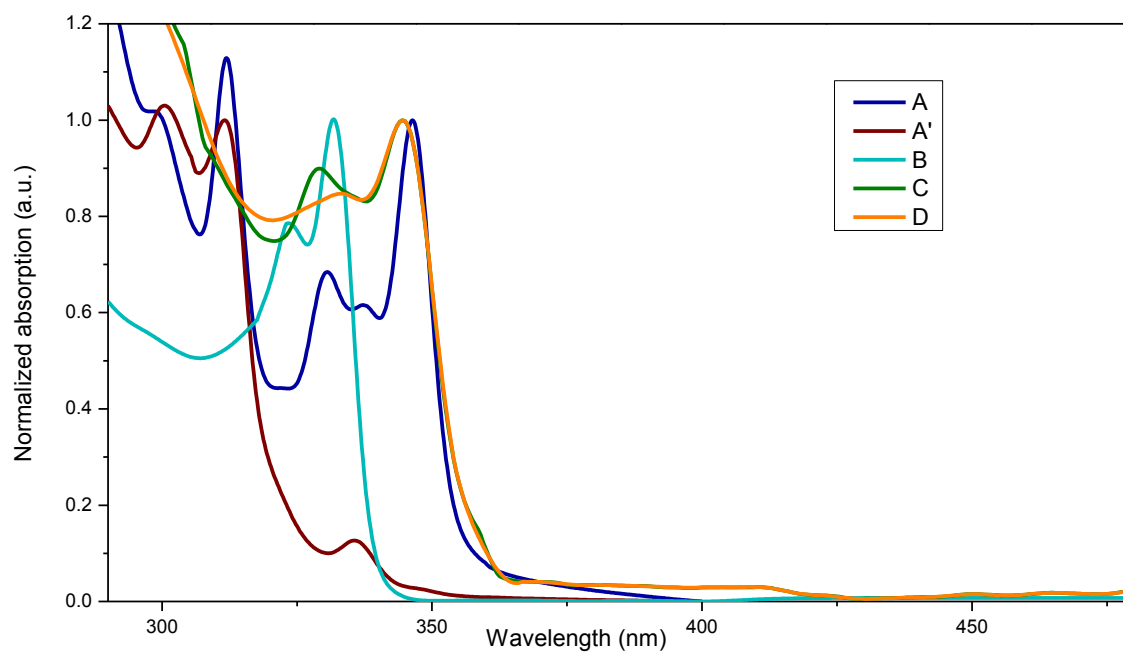


Figure 6. Normalized absorbance of (A), (A'), (B), (C), and (D) as thin films

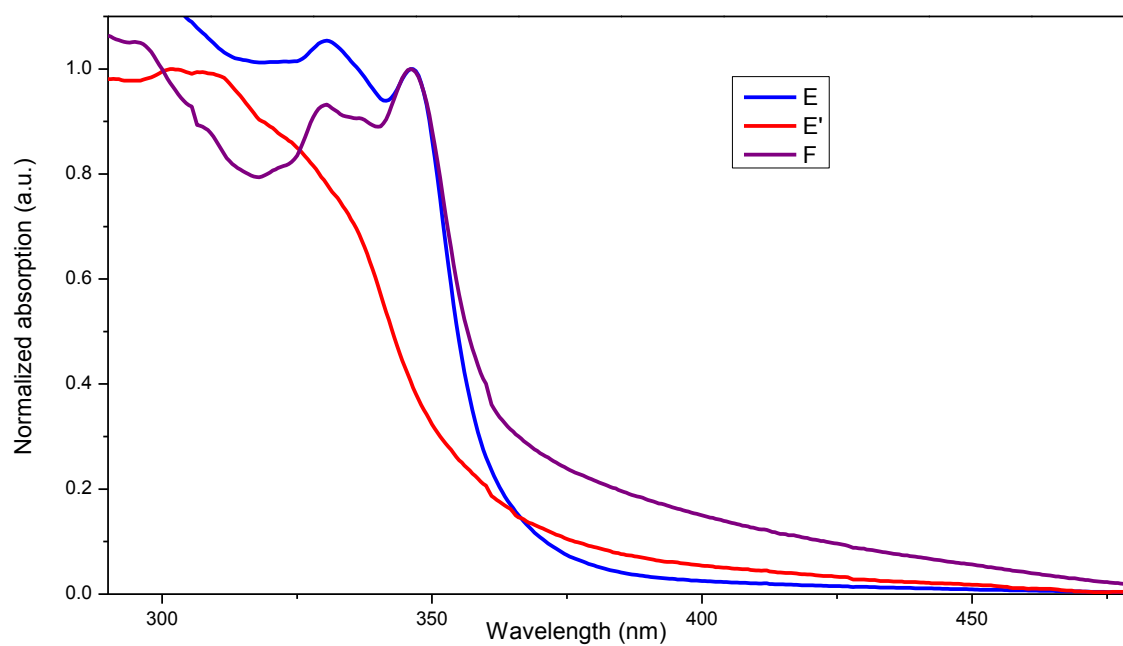


Figure 7. Normalized absorbance of (E), (E'), and (F) compounds as thin films

## Thin films absorption

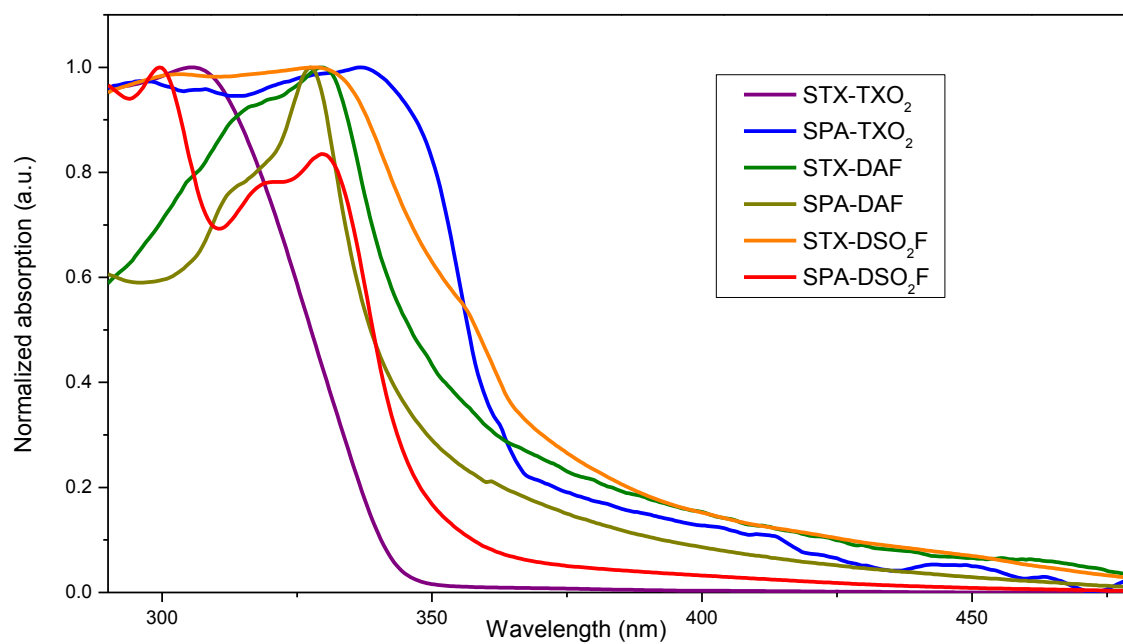


Figure 8. Normalized absorbance of 2π-1spiro compounds as thin films

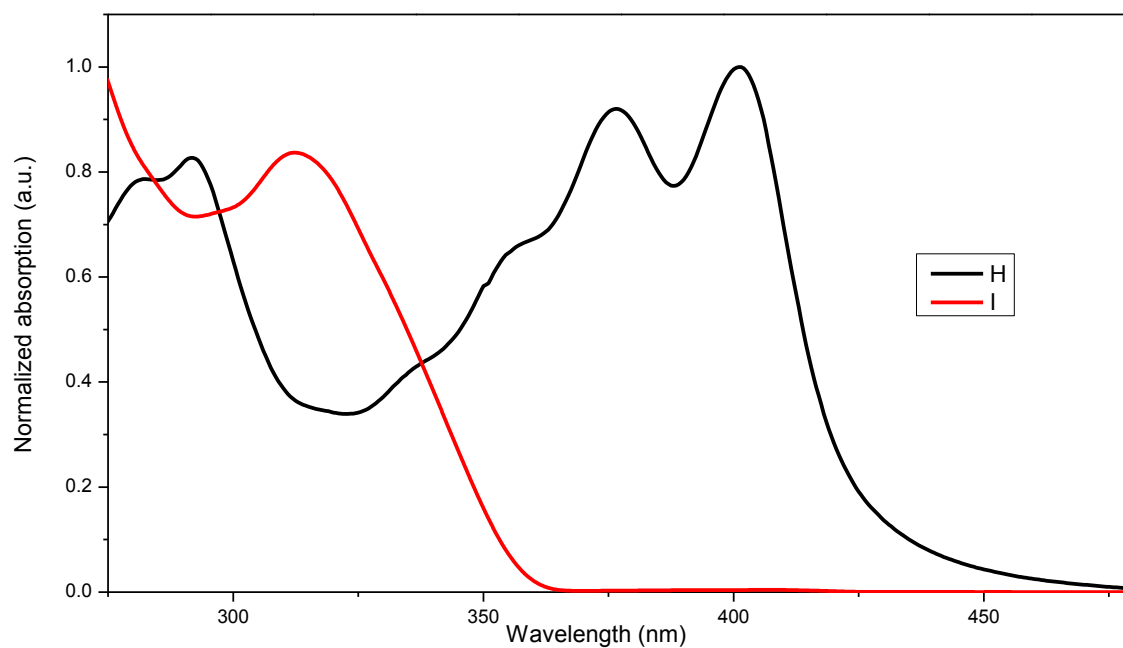


Figure 9. Normalized absorbance of (H) and (I) as thin films



## References

- (1) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1602.
- (2) Lee, C. W.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1009.
- (3) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 370.
- (4) Dong, S.-C.; Liu, Y.; Li, Q.; Cui, L.-S.; Chen, H.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 6575.
- (5) Dong, S.-C.; Gao, C.-H.; Yuan, X.-D.; Cui, L.-S.; Jiang, Z.-Q.; Lee, S.-T.; Liao, L.-S. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 902.
- (6) Chen, R.-F.; Xie, G.-H.; Zhao, Y.; Zhang, S.-L.; Yin, J.; Liu, S.-Y.; Huang, W. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1619.
- (7) Jiang, W.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4918.
- (8) Wang, X.; Wang, S.; Ma, Z.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3413.
- (9) Jiang, W.; Ge, Z.; Cai, P.; Huang, B.; Dai, Y.; Sun, Y.; Qiao, J.; Wang, L.; Duan, L.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12016.
- (10) Jang, S. E.; Joo, C. W.; Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1059.
- (11) Chou, H.-H.; Shih, H.-H.; Cheng, C.-H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 798.
- (12) Jeon, S. O.; Yook, K. S.; Joo, C. W.; Son, H. S.; Lee, J. Y. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3716.
- (13) Han, C.; Zhao, Y.; Xu, H.; Chen, J.; Deng, Z.; Ma, D.; Li, Q.; Yan, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5800.
- (14) Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2389.
- (15) Chopra, N.; Lee, J.; Zheng, Y.; Eom, S.-H.; Xue, J.; So, F. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*.
- (16) Lee, J.; Lee, J.-I.; Lee, J. Y.; Chu, H. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*.
- (17) Shih, P.-I.; Chien, C.-H.; Chuang, C.-Y.; Shu, C.-F.; Yang, C.-H.; Chen, J.-H.; Chi, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1692.
- (18) Leung, M.-k.; Yang, W.-H.; Chuang, C.-N.; Lee, J.-H.; Lin, C.-F.; Wei, M.-K.; Liu, Y.-H. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4986.
- (19) Sasabe, H.; Seino, Y.; Kimura, M.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1404.
- (20) Chen, H.-F.; Wang, T.-C.; Lin, S.-W.; Hung, W.-Y.; Dai, H.-C.; Chiu, H.-C.; Wong, K.-T.; Ho, M.-H.; Cho, T.-Y.; Chen, C.-W.; Lee, C.-C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15620.
- (21) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5450.
- (22) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1616.
- (23) Lee, C. W.; Im, Y.; Seo, J.-A.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2687.
- (24) Lee, C. W.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 596.
- (25) Su, S.-J.; Cai, C.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 274.
- (26) Zheng, C.-J.; Ye, J.; Lo, M.-F.; Fung, M.-K.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 643.
- (27) Zhao, X.-H.; Zhang, Z.-S.; Qian, Y.; Yi, M.-D.; Xie, L.-H.; Hu, C.-P.; Xie, G.-H.; Xu, H.; Han, C.-M.; Zhao, Y.; Huang, W. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 3482.
- (28) Rothmann, M. M.; Fuchs, E.; Schildknecht, C.; Langer, N.; Lennartz, C.; Münster, I.; Strohhriegl, P. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1192.
- (29) Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1711.
- (30) Huang, H.; Yang, X.; Wang, Y.; Pan, B.; Wang, L.; Chen, J.; Ma, D.; Yang, C. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2573.
- (31) Cui, L.-S.; Liu, Y.; Yuan, X.-D.; Li, Q.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 8177.
- (32) Ding, J.; Wang, Q.; Zhao, L.; Ma, D.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8126.
- (33) Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1595.
- (34) Kim, M.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 67.
- (35) Zhao, J.; Xie, G.-H.; Yin, C.-R.; Xie, L.-H.; Han, C.-M.; Chen, R.-F.; Xu, H.; Yi, M.-D.; Deng, Z.-P.; Chen, S.-F.; Zhao, Y.; Liu, S.-Y.; Huang, W. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5331.
- (36) Lin, M.-S.; Yang, S.-J.; Chang, H.-W.; Huang, Y.-H.; Tsai, Y.-T.; Wu, C.-C.; Chou, S.-H.; Mondal, E.; Wong, K.-T. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16114.
- (37) Deng, L.; Li, J.; Wang, G.-X.; Wu, L.-Z. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 8140.
- (38) Huang, H.; Yang, X.; Pan, B.; Wang, L.; Chen, J.; Ma, D.; Yang, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13223.
- (39) Chen, Y.-M.; Hung, W.-Y.; You, H.-W.; Chaskar, A.; Ting, H.-C.; Chen, H.-F.; Wong, K.-T.; Liu, Y.-H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14971.

## References

- (40) Gong, S.; Chen, Y.; Luo, J.; Yang, C.; Zhong, C.; Qin, J.; Ma, D. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1168.
- (41) Hung, W.-Y.; Chi, L.-C.; Chen, W.-J.; Mondal, E.; Chou, S.-H.; Wong, K.-T.; Chi, Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19249.
- (42) Chen, H.-F.; Chi, L.-C.; Hung, W.-Y.; Chen, W.-J.; Hwu, T.-Y.; Chen, Y.-H.; Chou, S.-H.; Mondal, E.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2671.
- (43) Leung, M.-k.; Hsieh, Y.-H.; Kuo, T.-Y.; Chou, P.-T.; Lee, J.-H.; Chiu, T.-L.; Chen, H.-J. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4694.
- (44) Kautny, P.; Lumpi, D.; Wang, Y.; Tissot, A.; Binting, J.; Horkel, E.; Stoger, B.; Hametner, C.; Hagemann, H.; Ma, D.; Frohlich, J. *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 2069.
- (45) Bin, J.-K.; Cho, N.-S.; Hong, J.-I. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2911.
- (46) Fan, C.; Chen, Y.; Liu, Z.; Jiang, Z.; Zhong, C.; Ma, D.; Qin, J.; Yang, C. *J. Mat. Chem. C* **2013**, *1*, 463.
- (47) Shi, H.; Xin, D.; Dong, X.; Dai, J.-x.; Wu, X.; Miao, Y.; Fang, L.; Wang, H.; Choi, M. M. F. *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2*, 2160.
- (48) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- (49) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112.
- (50) Farrugia, L. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- (51) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556.
- (52) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- (53) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*, B864.
- (54) Calais, J.-L. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *47*, 101.
- (55) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (56) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- (57) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372.
- (58) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (59) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, R.; Barone, G.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; X. L.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brother, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, version A02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT* **2009**.
- (60) Shin, H. N.; Kim, C. S.; Cho, Y. J.; Kwon, H. J.; Kim, B. O.; Kim, S. M.; Yoon, S. S.; Dow Advanced Display Materials, Ltd., S. Korea . 2010, p 43pp.
- (61) Vishnumurthy, K.; Makriyannis, A. *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 664.
- (62) Plater, M. J.; Kemp, S.; Lattmann, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 971.

## **Remerciements**

Mes premiers remerciements reviennent tout d'abord à mes directeurs de thèse, Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel, qui m'ont permis de travailler sur un nouveau sujet de recherche dans l'équipe. Je les remercie pour leurs conseils lors de la préparation des différentes présentations, du manuscrit et de la soutenance de thèse, mais également de manière plus spécifique, Joëlle pour l'électrochimie et Cyril pour la partie synthèse.

Ces travaux n'auraient également pas pu être possibles sans le soutien financier de l'ADEME. Je tiens donc à remercier Bruno Lafitte pour le soutien qu'il a apporté à ma candidature, pour son suivi lors de l'examen de mi-thèse ainsi que pour la soutenance.

Je remercie également les personnes avec qui j'ai collaboré durant ces trois années: Céline Declairieux, Denis Tondelier et Bernard Geffroy pour la préparation des OLEDs; Rémi Métivier pour les séjours que j'ai effectué à l'ENS ainsi que pour les analyses photophysiques; Jérôme Cornil et Vincent Lemaury pour le séjour de deux semaines à Mons; et Emmanuel Jacques pour la préparation de transistors.

Je tiens à remercier les membres du jury que je n'ai pas encore cité, pour avoir accepté d'examiner mes travaux et pour s'être déplacé jusqu'à Rennes : Olivier Siri de l'université d'Aix-Marseille; Muriel Hissler de l'université de Rennes 1; et Thierry Toupance de l'université de Bordeaux.

Un grand merci à tout l'équipe grâce à qui ces trois années sont passées très vite, et notamment : Frédéric pour son initiation aux calculs théoriques ainsi que sa participation active aux magnifiques group meetings; Olivier pour l'analyse des cristaux (même quand ils sont moches); Jean-François (que je salue bien bas) notre fringant et jeune stagiaire avide de gâteaux; Corinne pour les trucs qui poussent dans le labo et sa ténacité face à la musique de chevelus dépressifs de Seb; Stéphanie pour sa bonne humeur et pour les cadeaux qu'elle nous laisse sur les paillasses; Annie, Karine et Serge pour s'être occupés de tous les trucs chiants; et Christine qui nous a bien aidés à garder le bureau et le labo dans un état convenable (mention spéciale aux bains d'huile qui tombent tout seuls).

Je vais maintenant brièvement remercier les intermittents de la recherche de l'équipe à qui je vais inévitablement manquer ...

Tout d'abord le grand gourou Thirion, Dr en spiritisme et maraboutage, pour son accueil, son appel à la fuite ainsi que pour la fameuse incantation du vendredi soir (BIERE!!); Irène pour son réseau au sein de l'UMR, les manip à l'acide propionique et le ppt super kimmy; Julien pour les histoires à dormir debout, la petite fille du roi de Thaïlande et la Chilienne; Matthieu (Toi-làaaa) pour les caravanes, la vodka frelatée et la promenade de l'aspirateur de compagnie; La vieille poisse pour les absences, la cité d'Ys, TLMVPSP et Bernard zazar sous l'oreiller; Lhenry pour sa bonne humeur communicative et la cage à poules; Floriaannn SF (aka CeBastien aka le B Masqué aka TDM aka Padawan) nerd de son état, lanceur professionnel de Stabilo (et le rose s'il vous plait) pour la bonne musique au labo, les bières de Biarritz, et l'ameublement; Joanna (sans H) pour les salades du Liban, le camocamel et la différence entre les "erreh" et les "harre" (mafrut); Misselle (aka Padasix), reine de la serpillère, pour l'ambiance, la verrerie cassée et pour faire enrager Florian (au passage il faudra penser aux rendements quantiques en solution dégazées Florian ...); Et pour finir le petit dernier Jean-dav pour la maîtrise du Rubik-cube, Tinder et le combo-remède assiette du trappeur / Guinness.

Un grand merci également à nos confrères du sous-sol : Andreas (maaaaa) et Claus (boulette de viande) et aux pièces rajoutées : Guillemiste (il assume pas son cuir), Germain (Gilbert) et Jean-Malo (le licencié). Je remercie également la bande de joyeux drilles de Rennes (Choupi, Collite, Nico, PM, Seb le vrai), pour le Biskit, les surnoms et les bonnes soirées.

Je souhaite aussi remercier Mickaële ("c'est simple") et ma famille pour leur présence à ma soutenance et à leur soutien tout au long de ma thèse.

Pour finir un petit jeu ou il faut retrouver les surnoms de chaque personne (solution dans le numéro de la semaine prochaine).

Jean-David	•	•	Cendrillon
Joanna	•	•	Jafar
Laure	•	•	Kiki
Matthieu	•	•	La poisse
Michelle	•	•	Le manouche
Mickaële	•	•	Mégafouine
Sebastien	•	•	Sakamain

Spéciale dédicace à Didier Super, le NoNoNo Limit Cat - (2Unlimited - No Limit REMIX), Les Village People, Aqua, le Nyan Cat, et à Gunther & the Sunshine Girls.

VU :

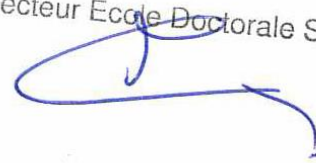
Le Directeur de Thèse  
(Nom et Prénom)

*Joëlle Rault - Berthelot*

VU :

Le Responsable de l'École Doctorale

Pr. J-F. CARPENTIER  
Directeur Ecole Doctorale SDLM



DT UR/2014/S/12 n°233

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le - 4 DEC. 2014

Le Président de l'Université de Rennes 1



Guy CATHELINEAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,  
(Nom et Prénom)

*Hissler Julien*



### Résumé:

Les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) représentent une évolution de la technologie des diodes électroluminescentes (LED) dans lesquelles l'émission de couleur provient de molécules organiques. Ce travail porte sur la synthèse et l'étude de nouvelles molécules dans le but de leur utilisation (i) comme couche active dans les OLED fluorescentes ou (ii) comme matériau hôte dans les OLEDs phosphorescentes (PhOLEDs). Tout d'abord, une introduction à ce domaine important de l'électronique organique est présentée et suivie de la synthèse de nouveaux semi-conducteurs organiques dérivés d'oligophénylènes d'architecture  $3\pi$ -2spiro ou  $2\pi$ -1spiro. L'analyse détaillée de leurs propriétés physico-chimiques est ensuite présentée. Les performances des OLEDs et/ou PhOLEDs bleues utilisant ces nouvelles matrices sont alors décrites et montrent l'intérêt des designs choisis pour les molécules.

### Mots clés:

Électronique organique; synthèse organique; fluorescence; phosphorescence; diode électroluminescente organique

### Summary:

Organic light emitting diodes (OLEDs) represent an evolution of the light emitting diode (LED) technology in which light is emitted from an organic molecule. This work is focused on the synthesis and the study of new molecules, which will be used (i) as emissive layer in fluorescent OLEDs, or (ii) as host material in phosphorescent OLED (PhOLED). First of all an introduction of the important field of organic electronics is presented, followed by the presentation of the synthesis of new organic semi-conductors ( $3\pi$ -2spiro or  $2\pi$ -1spiro hydrocarbons). A detailed analysis of their properties was performed and after incorporation in the devices, the performances of blue OLEDs and PhOLEDs are compared. The performances recorded attests that this molecular design is of great interest.

### Keywords:

Organic electronics; organic synthesis; fluorescence; phosphorescence; organic light emitting diode